

Ministere Aux Universités

25/91

THESE

présentée à

l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger

pour l'obtention

DU GRADE DE MAGISTER

Spécialité: Génie Chimique

Option: CATALYSE

par

BENKHEIRA DENINE

SUJET

FABRICATION DES CATALYSEURS
de cracking à base de métaux
déposés sur différents supports

Soutenue le 29 / 12 1991 devant la commission d'examen

Mr. R. BELABBES

Président

Mr. A. AZZOUZ

Mme R. DERRICHE

Mme A. MEFTI

Mr. A. BENGHADDACH

Mr. S. E. CHITOUR

Examineurs

Rapporteur

DEDICACE

A la mémoire de mon père

A mes frères, mes sœurs et ma mère

A mon fils SID ALI et à sa mère.

B. DENINE

الموضوع: تحضير محفزات للتكسير على أساس عدة معادن مختلفة فوق أترية
الخصي: تحضير محفزات انطلاقاً من أترية جزائرية عالية لمعدن النيكل
والنحاس مع تعامل الكسر لمركب بسيط الهيدروكربون ثم مركب معقد
الفرز مع تغير شروط العمل.

SUBJECT:

Fabrication de catalyseurs de cracking à base de métaux déposés sur différents supports.

RESUME:

Ce travail consiste à élaborer un catalyseur supporté par des métaux de transition du 2^{ème} groupe tel que le Nickel, Cuivre, Fer et Zinc, en utilisant différents supports tel que la bentonite; le kaolin et le tuff. Pour réaliser une telle opération de craquage; tout d'abord un test sur un composé simple puis le gaz oil léger et cela vis à vis de la conversion en gaz et liquide donnée par analyse chromatographique.

Parmi ces facteurs favorisant la performance d'un catalyseur on a:

- Le choix de la quantité et nature du catalyseur.
- Le choix de la gamme de température de chauffe.
- Le choix du lit catalytique et de l'acidité du catalyseur.

Et à la fin de nos expériences on essaie de valoriser le meilleur catalyseur, en faisant le craquage catalytique d'un fuel lourd.

SUBJECT:

Fabrication catalysts of catalytic cracking with different metals deposited on their supports.

SUMMARY:

Different series of catalysts supported have been characterised by their activities in cracking catalytic.

The purpose of this work is a contribution of cracking catalytic study with utilisation of catalyst starch metals whose the support is a Algerien bentonite; kaolin and a tuff; with their composition in alumine Al_2O_3 and silice SiO_2 is different. In order to approach the mechanism catalytic act; different loads were used; the first one is a simple load and then with a complex load so the gasoil.

Different factors were studied for divers technical of analysis and the better results were commuted.

SOMMAIRE

A-Partie théorique	1
Introduction	1
Chapitre I: La catalyse	3
I.1-Généralités	3
I.2-Catalyse homogène	4
I.3-Catalyse hétérogène	4
I.4-Description qualitative de l'acte catalytique	5
I.5-Aspects quantitatifs de la réaction	10
Chapitre II: Les catalyseurs	13
II.1-Introduction	13
II.2-Grandes classes des catalyseurs	13
II.3-Les supports utilisés et leurs propriétés	14
II.4-La préparation des catalyseurs	21
II.5-Les propriétés des catalyseurs et leurs effets sur la transformation d'une réaction	40
Chapitre III: Le cracking catalytique	43
III.1-Introduction	43
III.2-Aspect qualitatif du cracking	43
III.3-Cracking des principales classes d'hydrocarbures	44
III.4-Données thermodynamiques et cinétiques	46
III.5-Empoisonnement d'un catalyseur	46
III.6-Taux de conversion	47
III.7-Paramètres d'influences	47
B-Partie expérimentale	53
B.1 -Utilisation du kaolin comme support	53
Chapitre I: Préparation des catalyseurs	53
I.1-Mode opératoire	53
I.2-Imprégnation et analyse du filtrat	54
I.3-Caractéristiques des catalyseurs utilisés	61

Chapitre II: Caractéristiques des charges utilisées	62
II.1-Le n-Heptane	62
II.2-L. gasoil léger	62
Chapitre III: Appareillage utilisé	63
III.1-Description	63
III.2-Mode opératoire décrivant les différentes opérations	64
III.3-Analyse de la charge	65
Chapitre IV: Analyse des échantillons	71
IV.1-Comparaison entre la charge initiale et les deux produits de craquage thermique et catalytique	71
IV.2-Choix du meilleur métal à supporter sur le kaolin	71
IV.3-Choix de la masse catalytique	72
IV.4-Choix de la meilleure concentration du métal à supporter	74
IV.5-Choix de la température de chauffe du réacteur	74
IV.6-Influence du choix de la VVH sur la conversion	75
IV.7-Influence d'acidité d'activation sur le catalyseur	76
IV.8-Matrice des résultats	78
Commentaire des résultats	81
Conclusion	82
B.2-Utilisation de la bentonite comme support	83
B.3-Utilisation du tuff comme support	90
Annexe	
Bibliographie	

REMERCIEMENTS

Ce travail entre dans le cadre d'un projet de recherche sur l'étude des pétroles bruts et l'élaboration de masses catalytiques à partir des bentonites et argiles algériennes. Il a été réalisé au sein du laboratoire des énergies fossiles du département de génie-chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique dirigé par le Professeur Monsieur S.E CHITOUR .

Toute ma profonde gratitude à Monsieur S.E CHITOUR, professeur au département de Génie-chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'ALGER, pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de thèse et pour toute l'aide, les conseils et les encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur ALBERT.J. RENNOUPREZ directeur de recherche au C.N.R.S, instituteur de catalyse LYON (VILLEURBAINE), pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire et pour les facilités qu'il m'a accordées en matière de documentation et conseils durant mon séjour de stage.

Je remercie Monsieur R. BELABBES professeur à l'E.N.P. de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.
Je voudrais remercier très sincèrement Madame A. MEFTI et Madame R. DERRICHE, chargées de cours à l'E.N.P. d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je ne saurais oublier tous les chercheurs en catalyse sur site Monsieur A. BENGHEDDACH professeur à ES-SENIA (ORAN) et Monsieur A. AZZOUZ professeur au H.C.R (ALGER), d'avoir accepté d'être membres de jury.

J'adresse mes remerciements aux directeurs de l'U.R.E.G de BOUMERDES et de l'E.N.O.F (EL-HARRACH) ainsi qu'aux chercheurs du laboratoire de catalyse à l'U.S.T.H.B et de l'U.S.T.M de m'avoir permis de faire certaines manipulations nécessaires pour compléter ce travail.

Et enfin je n'oublie de remercier mes collègues au C.U. CHLE et à l'E.N.P de m'avoir aidé à réaliser ce travail dans un climat favorisant et atteignant l'objectif.

NOTATIONS UTILISEES

- A : Activité intrinsèque.
 A_{sp} : Aire spécifique.
 A : Facteur d'ARRHENIUS.
 a : Dimension du cristallite.
 DI : Diffusion Intragranulaire.
 DE : Diffusion Extragranulaire.
 e : Epaisseur de la couche superficielle.
 q_m : Nombre de molécules de gaz adsorbé par gramme de solide pour former une couche monomoléculaire.
 S : Sélectivité.
 V_m : Volume adsorbé par une couche monomoléculaire.
 N : Nombre d'AVOGADRO.
 η : Facteur d'efficacité.
 σ_A : Aire d'une molécule ou d'un atome.
 V_c : Vitesse catalytique.
 K : Constante d'équilibre.
 n_s : Nombre d'atomes superficielles.
 n_t : Nombre d'atomes total de la particule.
 r : Rayon de la particule sphérique.
 VVH : Vitesse spatiale par Heure et par unité de volume de catalyseur.
 Σ : Taux de conversion.
-

- r : rayon de la particule.
 \propto : facteur de proportionnalité.
 E_F : énergie de formation d'une lacune.
 γ : tension superficielle
 ΔV : Variation du volume de la particule due à la création d'une lacune ou plusieurs.
 K : constante de BOLTZMANN.
 T : température absolue.
-

INTRODUCTION

Les argiles sont des matières premières industrielles; leur utilisation est répandue notamment pour leurs propriétés plastiques dans le domaine de la poterie et leurs propriétés adsorbantes pour la purification des huiles et comme boue de forage.

Le but de ce travail est une contribution à l'élaboration de catalyseurs de cracking à base de métaux déposés sur différents supports telles que les bentonites, kaolin et le tuff. Parmi ces métaux le choix s'est porté sur le cuivre et le fer, le nickel et le zinc.

Après une partie théorique qui traitera la catalyse et les catalyseurs du cracking; les différents supports seront décrits.

La première partie expérimentale porte sur le n-Heptane choisi comme molécule sonde sur les différents catalyseurs élaborés; la deuxième partie sur un mélange connu; et la troisième partie est consacrée à la charge pétrolière du Gas oil issue du pétrole de HASSI-MESSAOUD.

La fabrication et la mise en oeuvre de ces catalyseurs supportés dans le cas du craquage catalytique a été faite sur un appareil existant; l'objet d'un travail précédent [3] et que nous avons modifié.

Nous avons adopté un plan d'expérience 2^n pour étudier différents paramètres (nature et quantité du métal; nature du support,.....) avec des conditions opératoires variables telles que la température, la VVH, nature de la charge), tout en essayant d'atteindre l'optimum en terme de rendement qualitatif pour la coupe donnant une essence, c'est à dire les hydrocarbures qui bouent à 200 °C.

Le nombre d'expériences étant relativement important nous avons décidé de le limiter en utilisant le plan d'expérience optimal (2^n).

Les propriétés des différents catalyseurs ont été contrôlées avec les rendements qualitatifs et quantitatifs obtenus, ce qui nous a permis de déduire la classe des catalyseurs, par centre d'activité et dans une certaine mesure de sélectivité.

Partie

Théorique

Chapitre I: La catalyse

I-LA CATALYSE:

I.1-GENERALITES:

Par définition un catalyseur est une substance qui sans figurer dans la réaction finale modifie la rapidité d'une réaction et son orientation éventuelle.

Activité, sélectivité, stabilité et régénérabilité sont sur le plan des performances du réacteur, les qualités fondamentales d'un catalyseur industriel. Cependant d'autres propriétés jouent aussi un rôle important dans la coopération technologique du procédé; parmi celles ci, il convient de signaler les propriétés mécaniques (résistances à l'écoulement, à l'érosion, à l'attrition, à l'abrasion) et thermiques telsque (chaleur spécifique, conductibilité thermique).

Dans l'hypothèse où les phénomènes de transport par diffusion des réactifs et des produits sont rapides par rapport aux réactions chimiques intervenants en phase adsorbée, les propriétés cinétiques du catalyseurs (activité, sélectivité, stabilité et régénérabilité) seront directement reliées à la nature des sites actifs; celle ci dépend, d'une part de la composition du catalyseur et d'autre part de la formulation.

Par ailleurs, on conçoit que l'activité manifestée par le catalyseur dans la conversion de la charge, traduite notamment par la vitesse de réaction exprimée en moles de réactifs transformées par unité de temps et unité de poids de catalyseur:

$$V = - \frac{1}{w} \frac{dn_R}{dt} \quad (1)$$

Où:

V : la vitesse de réaction.

n_R : le nombre de moles de réactif présentes à l'instant t dans le réacteur.

W : la masse catalytique.

t : le temps de réaction.

Cette activité est directement proportionnelle, pour des conditions opératoires identiques, à la densité de sites actifs disponibles pour la réaction. Comme la catalyse hétérogène est un phénomène d'interface, il convient par la suite, pour obtenir des activités élevées, de réaliser des catalyseurs de surface spécifique, exprimée en mètres carrés par grammé.

Un solide catalytique n'est jamais compact, mais présente une porosité notable due à l'existence d'un réseau tridimensionnel de canaux de faibles diamètres qui, par leur grand nombre, lui confèrent la surface requise; outre sa composition et sa structure, la géométrie ou texture de l'édifice catalytique conditionne aussi ses qualités opérationnelles.

Selon G.LEFEBVRE, L. SAJUS et PH. TEYSSIE [1] en général la catalyse par complexes de coordination constitue un chapitre de la cinétique chimique à savoir la présence de sphère de coordination présentant plus de lacunes où viennent s'insérer transitivement les réactifs pendant l'acte catalytique.

En pétrochimie, c'est par exemple la synthèse OXO des aldéhydes et des alcools à partir d'oléfines et d'oxydes de carbone grâce à des complexes de cobalt. C'est encore la polymérisation à basse pression de l'éthylène par des complexes du titane et de l'aluminium (procédé ZIEGLER [1]).

C'est encore grâce à l'action conjuguée du palladium et d'un sel de cuivre, qu'on a la transformation sélective de l'éthylène en acétaldéhyde dans le procédé WACKER [1]. Tout ceci montre l'importance des catalyseurs et leurs utilités dans la transformation des réactions. C'est pour toutes ces raisons que les études et recherches se sont multipliées dans ce domaine et notre travail contribue en partie à ceci.

Mais l'amélioration des propriétés cinétiques d'un catalyseur au niveau de ses sites actifs ne trouvera sa concrétisation dans l'exploitation du réacteur industriel que dans la mesure où la transformation chimique en phase adsorbée constitue bien l'étape lente du processus global; tel ne serait pas le cas si la vitesse par les réarrangements chimiques impliquant les sites actifs; mais par l'alimentation de ces derniers en réactifs par transfert de matière au travers du solide poreux. Les réactions en phase adsorbée peuvent être considérées comme très rapides, les réactifs étant convertis dès leur arrivée à la surface de l'agent activant; il sera dans ces conditions superflu de chercher à accroître encore l'activité intrinsèque puisque celle-ci s'avère déjà, largement excédentaire par rapport aux phénomènes de diffusion moléculaire intragranulaire qui constituent, du fait de leur faible efficacité, le goulot d'étranglement cinétique, du processus global. Afin d'éviter dans la mesure du possible une telle situation, on ajoute la granulométrie et la texture du catalyseur de manière à augmenter la vitesse de transfert de matière: c'est ainsi qu'en diminuant la taille des grains de catalyseur et en limitant la tortuosité des pores on peut raccourcir notablement la distance moyenne que doivent parcourir les espèces réactionnelles pour atteindre les sites actifs les plus profonds et accroître, de ce fait, l'efficacité des étapes diffusionnelles.

1.2-CATALYSE HOMOGENE

Dans la catalyse homogène: réactifs et catalyseurs ne forment qu'une seule phase gazeuse ou liquide généralement dissoute.

Les vitesses sont généralement élevées.

Il est possible: par simple étude cinétique convenable conduite d'expliquer le mécanisme réactionnel.

1.3-CATALYSE HETEROGENE

Elle touche à la science encore imparfaite de l'état solide et aussi appelée "catalyse de contact" où la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. [2]

La catalyse traduit une interaction chimique intermédiaire entre les réactifs et le catalyseur et fournit aussi un nouveau chemin réactionnel par lequel les réactifs finissent par se transformer en produits de réaction.

Ce nouveau chemin réactionnel est souvent plus complexe que celui suivi en l'absence d'un catalyseur. Le nombre d'étapes intermédiaires est plus élevé en présence du catalyseur; mais les hauteurs de barrières d'énergie de ces étapes individuelles sont toutes inférieures à celles des étapes intermédiaires d'une même réaction, globalement non catalysée (voir fig 1.1 et fig 1.2).

1.4-DESCRIPTION QUALITATIVE DE L'ACTE CATALYTIQUE

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. [3]

Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation; ces étapes sont les suivantes:

- 1°) Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2°) Adsorption chimique des réactifs sur le catalyseur.
- 3°) Réaction chimique en surface des réactifs adsorbés.
- 4°) Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5°) Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

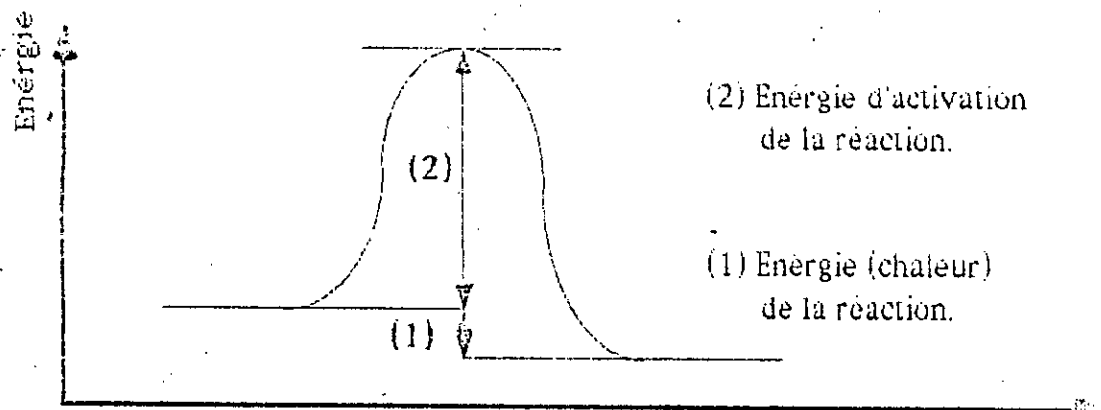


Fig 1.1 : Sans catalyseur.

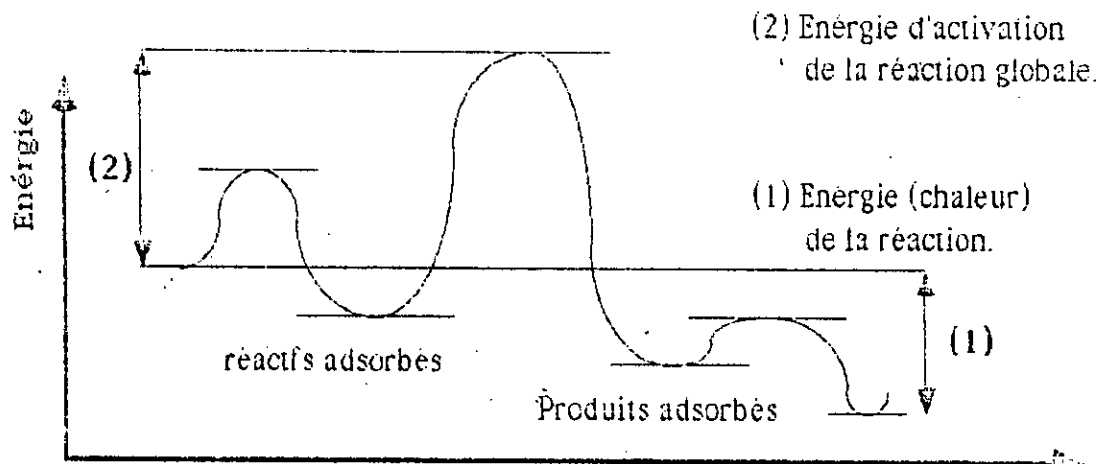


Fig 1.2 : Avec catalyseur

Fig 1.1 et Fig 1.2 : barrières d'énergie intermédiaire en présence et sans catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondant à des procédés physiques de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux. Les étapes 2 et 4 correspondant à des étapes d'adsorption-désorption. Seule l'étape 3 constitue l'acte réactionnel proprement dit.

Ces différents étaps seront explicités comme suit:

1-Diffusion des réactifs et des produits:

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Etant donné que c'est à la surface du catalyseur que les molécules de réactifs disparaissent le plus vite, de ce fait à cet endroit leurs concentrations seront les plus faibles. Il s'établit par conséquent un courant de diffusion vers la surface du catalyseur et la loi de FICK permet de calculer le flux des molécules à la surface et non pas à sa masse; l'activité spécifique est fonction directe de son activité intrinsèque.

$$A = q_m \cdot \sigma_A \cdot 10^{-20} \quad (2)$$

Où:

A : aire spécifique du solide m^2/g .

q_m : le nombre de molécules de gaz adsorbé par gramme de solide pour former une couche monomoléculaire.

σ_A : aire d'une molécule ou d'un atome exprimée en Å^2 .

Le nombre q_m est relié au volume adsorbé par une couche monomoléculaire V_m par la relation:

$$q_m = \frac{V_m \cdot N}{22400} \quad (3)$$

N : nombre d'AVOGADRO.

L'activité intrinsèque -----> est l'activité par m^2 de catalyseur (ou de surface active).

D'une façon général elle s'exprime par :

$$A = \frac{R \cdot T \cdot \log V_c}{\log V} \quad (4)$$

V_c : vitesse catalytique.

V : vitesse non catalytique.

En pratique, les grains de catalyseurs possèdent une porosité interne accessible aux réactifs et la diffusion des réactifs s'opère en deux étapes diffusion externe et diffusion interne.

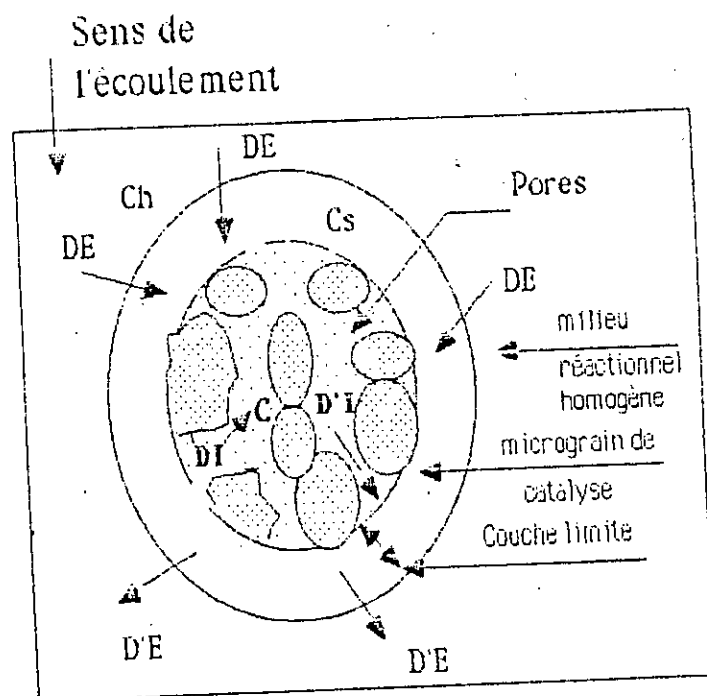
A-Diffusion externe:

Cette diffusion a lieu dans le milieu entourant le catalyseur.

Diffusion interne:

Cette diffusion a lieu dans les pores du catalyseur, elle permet au réactif l'accès à la surface interne du solide; elle est relativement plus importante que la première.

Selon [4] la diffusion externe D_E dans le milieu entourant le grain de catalyseur, en régime. le grain du catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile, plus ou moins épaisse, de molécules (réactifs, produits, diluants) que le réactif doit franchir pour accéder à la surface externe S du grain de catalyseur; ce film laminaire ou film limite ou couche limite oppose donc une résistance au passage des molécules de réactifs et provoque une diminution de concentration, qui est la force motrice de la diffusion.



DI : Diffusion Intragranulaire de réactif; DE : diffusion extragranulaire
DI : Diffusion Intragranulaire du produit; Ch : Concentration d'un réactif
C : Concentration à l'intérieur du pore ; Cs : Concentration du réactif à la surface externe

Fig 1.3 Processus de diffusion en catalyse hétérogène.

Le flux de réactif au travers de cette couche limite est proportionnelle à cette différence de concentration ($C_H - C_S$) où C_H représente la concentration du réactif en phase fluide homogène et C_S la concentration à la surface externe du catalyseur.

La diffusion interne D_i dans les pores du catalyseur qui permet au réactif l'accès à la surface interne du solide (S), la plus importante, ce type de diffusion est plus complexe que la diffusion précédente en phase fluide et peut se dérouler suivant plusieurs mécanismes selon la dimension des pores du catalyseur; diffusion moléculaire, diffusion de KNUDSEN lorsque le diamètre moyen des pores est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen, diffusion en phase adsorbée pour certains réactifs mis en oeuvre au voisinage de leur point de liquéfaction, entre la surface du grain (C_S) et un point quelconque à l'intérieur du solide poreux (C), il se crée donc une différence de concentration ($C_S - C$) dû à la résistance qu'oppose le milieu poreux au transfert du réactif mais surtout au fait que le réactif se consomme par réaction chimique sur la surface active des pores.

Lorsque la vitesse de réaction observée est inférieure à celle qui serait atteinte si le flux de réaction vers la surface active était suffisant on dit qu'il y'a "limitation diffusionnelle" soit intragranulaire (ou interne) ou extragranulaire (ou externe). On définit un facteur "d'efficacité" η qui est le rapport de la vitesse observée à la vitesse attendue en l'absence de limitation diffusionnelle. Ce facteur égal η ($\eta \leq 1$) sera d'autant plus petit que l'activité intrinsèque du catalyseur sera plus élevée, la diffusion plus lente et le diamètre du grain de catalyseur plus grand.

2-Adsorption des réactifs:

Parvenues au voisinage de la surface catalytique, les réactifs sont adsorbés, c'est à dire qu'ils réagissent avec la surface catalytique pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives; ces espèces adsorbées réagissent entre elles suivant un processus réactionnel énergétiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique; le réactif subit d'abord une adsorption physique où les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface du catalyseur sont des forces de VAN DER WAALS du même type que celles qui assurent la cohésion des liquides; cette adsorption physique se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible, une régénéralité parfaite, c'est à dire que par simple chauffage ou baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libres.

L'établissement de l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée se réalise immédiatement dès la mise sous pression du solide; par élévation de la pression on observe la formation progressive de plusieurs couches moléculaires superposées et à la limite, de condensation.

L'adsorption physique n'a guère de spécificité, on constate simplement que la facilité d'adsorption physique de molécules diverses sur tous les solides croît avec les points d'ébullition; elle ne représente dans le déroulement de l'acte catalytique qu'un seul point d'intérêt; réduire considérablement l'énergie d'activation de l'adsorption chimique subséquente c'est le cas de l'adsorption de l'hydrogène sur Ni. L'adsorption chimique, qui dégage une énergie notable plus élevée et pouvant atteindre 100 Kcal/mole et conduit à la surface, entre le solide et la molécule adsorbée, de liaison covalente ou électrovalente et enfin à la 3^e étape il y'a la désorption et répond aux mêmes lois.

Les produits de réaction ne doivent pas être trop adsorbés sur le catalyseur sinon ils peuvent empêcher les réactifs d'accéder à la surface active jouant ainsi le rôle de poison, de plus les pores de catalyseur doivent être beaucoup plus importantes que les tailles des molécules de réactifs ou de produits.

1.5-ASPECT QUANTITATIF DE LA REACTION CATALYTIQUE [5]

Cet aspect est du domaine de la cinétique dont le premier objectif est d'exprimer la vitesse de réaction en fonction de paramètres accessibles à la masse expérimentale et les caractéristiques du catalyseur et du réactif.

On distingue deux étapes cinétiques; cinétique physique et cinétique chimique.

A-Cinétique chimique:

Elle gouverne les étapes essentiellement chimique de l'acte du grain catalytique, l'adsorption, la réaction chimique des espèces adsorbées et la désorption.

B-Cinétique physique:

Elle gouverne les phénomènes de transfert au niveau du grain du li catalytique.

Les vitesses des divers phénomènes sont difficilement dissociable expérimentalement et relevant de la "3^e microcinétique".

C-Influence des différents facteurs:

La vitesse est fonction de plusieurs paramètres:

-Concentration du mélange $v=f(\text{const})$ ou de pressions partielles des réactifs et des produits.

-La température varie suivant la loi d'ARRHENIUS $K=A \cdot \exp(-E/R \cdot T)$.

-De l'agent activant ainsi du milieu oxydant ou réducteur.

1.5.2-PRINCIPALES PROPRIETES D'UN CATALYSEUR

A-Activite d'un catalyseur:

L'activité du catalyseur mesure son effort accélérateur sur une réaction donnée. Suivant les conditions, on exprime l'activité d'un catalyseur soit en terme d'énergie d'activation soit par la différence de vitesse des réactions catalytiques ou non catalytiques, soit encore à l'aide du rendement en produits intéressant de la réaction principale pour des paramètres bien déterminés du régime technologique. [6]

B-Sélectivité d'un catalyseur:

La sélectivité d'un catalyseur intervient lorsque le système à transformer peut évoluer, dans des conditions opératoires, en fonction des conditions thermodynamiques.

Le catalyseur favorise parfois fortement l'une de ces directions et son choix permet d'orienter à volonté la transformation.

Pour trouver une application dans l'industrie, un catalyseur doit présenter les qualités suivantes sans qu'elles soit toutefois exhaustives; il s'agit :

- D'une bonne activité qui est liée au rendement.
- D'une bonne sélectivité qui est liée au produit désiré.
- D'une bonne durée de vie.
- D'une stabilité mécanique.
- D'une grande résistance à l'empoisonnement.

Ces qualités dépendent de plusieurs facteurs tels que:

- Un grand volume de pores appropriés liés à la surface spécifique
- Une bonne concentration optimale des éléments actifs dans la structure.

Mais il n'est jamais possible de préparer un catalyseur répondant à toutes ces conditions à cause de l'opposition de certains facteurs, par exemple, l'augmentation de la force mécanique diminue la surface spécifique.

Nous allons examiner dans le chapitre suivant les caractéristiques et la classification des catalyseurs.

Chapitre II.

Les catalyseurs

II. LES CATALYSEURS:

II.1 - INTRODUCTION:

Comme définition un catalyseur est une substance minérale ou organique qui déplace l'équilibre chimique en augmentant la vitesse des réactions dans un sens ou dans un autre.

Selon l'état d'agrégation des réactifs et des catalyseurs; les procédés catalytiques se subdivisent en deux; à savoir la catalyse homogène et hétérogène. Ceci tout dépend de la nature de la phase qui forment réactifs et catalyseurs; on s'intéresse pour notre cas là où il s'agit d'une phase solide qui intervient appelé aussi "catalyse de contact" et de ceci découle les catalyseurs supportés ou les catalyseurs métalliques.

II.2 - GRANDES CLASSES DE CATALYSEURS: [1]

La catalyse a bien montré qu'il n'est pas question de donner une solution unique et générale au problème de la catalyse de contact, l'accumulation des faits expérimentaux a cependant conduit à séparer les catalyseurs connus en trois classes présentant des caractères typiques:

A) Les métaux.

B) Les oxydes d'éléments à valence variable.

C) Les oxydes d'éléments à valence fixe.

Chacune de ces classes se rattache à un groupe de réactions catalysées; hydrogénation, déshydrogénation, oxydation (classe A) et hydrogénation, déshydrogénation, alkylation (classe C).

Les solides qui se rattachent par leurs propriétés à plusieurs de ces classes sont des catalyseurs bi- poly-fonctionnels.

On trouve dans chaque classe des catalyseurs simples ou complexe; métaux et alliages, oxydes simples et mixtes.

Métaux:

Les métaux purs catalyseurs sont ceux des 4ème, 5ème et 6ème périodes de transition et quelques métaux IB limitrophes (tableau II.1).

Les plus utilisées sont les triades du groupe VIII.

Dans de nombreux cas, la vitesse de catalyse est bien proportionnelle au nombre de sites ainsi mesurée, la vitesse par site, ou rotation (turnover), ne dépend pas de la dispersion du métal (hydrogénation de C_2H_4 , oxydation de SO_2 sur Pt) ou augmenter ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ sur Fe) avec la taille des cristaux surtout; ses réactions utilisent des sites particuliers que l'adsorption de H_2 ne distingue pas, elles sont sensibles à la structure.

Les métaux catalysent les réactions d'hydrogénation et d'oxydation: [1] a établi un certain nombre de classements qui malgré leur caractère qualitatif, ont un certain intérêt pratique.

Exemple:

Hydrogénation de l'éthylène (et oléfines) à 300 °K

L'activité catalytique décroît dans le sens suivant:[2]

Rh > Ru > Pd > Pt > Ni > Ir > Co > Fe > Cu

Hydrogénation du benzène vers 373 °K

Dans ce cas l'activité décroît dans le sens suivant:

Pt > Rh > Ru > Pd > Co > Ni > Fe (Cu inactif)

Décomposition de l'ammoniac à 673 °K

Ru > Fe > Co > Ni > Rh > Re > Pt

Leur interprétation fondamentale est encore discutée, mais l'intervention des orbitales d de leur couche de *valence* paraît décisive. Les métaux VIII et IB forment, par suite de leurs rayons atomiques voisins, des alliages.

Les courbes activité-composition ont des formes très diverses, que l'on peut imputer à des différences de composition entre masse et surface. Dans l'hydrogénation, l'addition du métal IB au métal VIII (Cu à Ni, Au à Pd) entraîne, le plus souvent, une baisse d'activité particulièrement rapide pour les réactions sensibles à la structure. Les intermédiaires réactionnels des hydrocarbures ont été assez bien établis (fig II.4)

CATALYSEURS

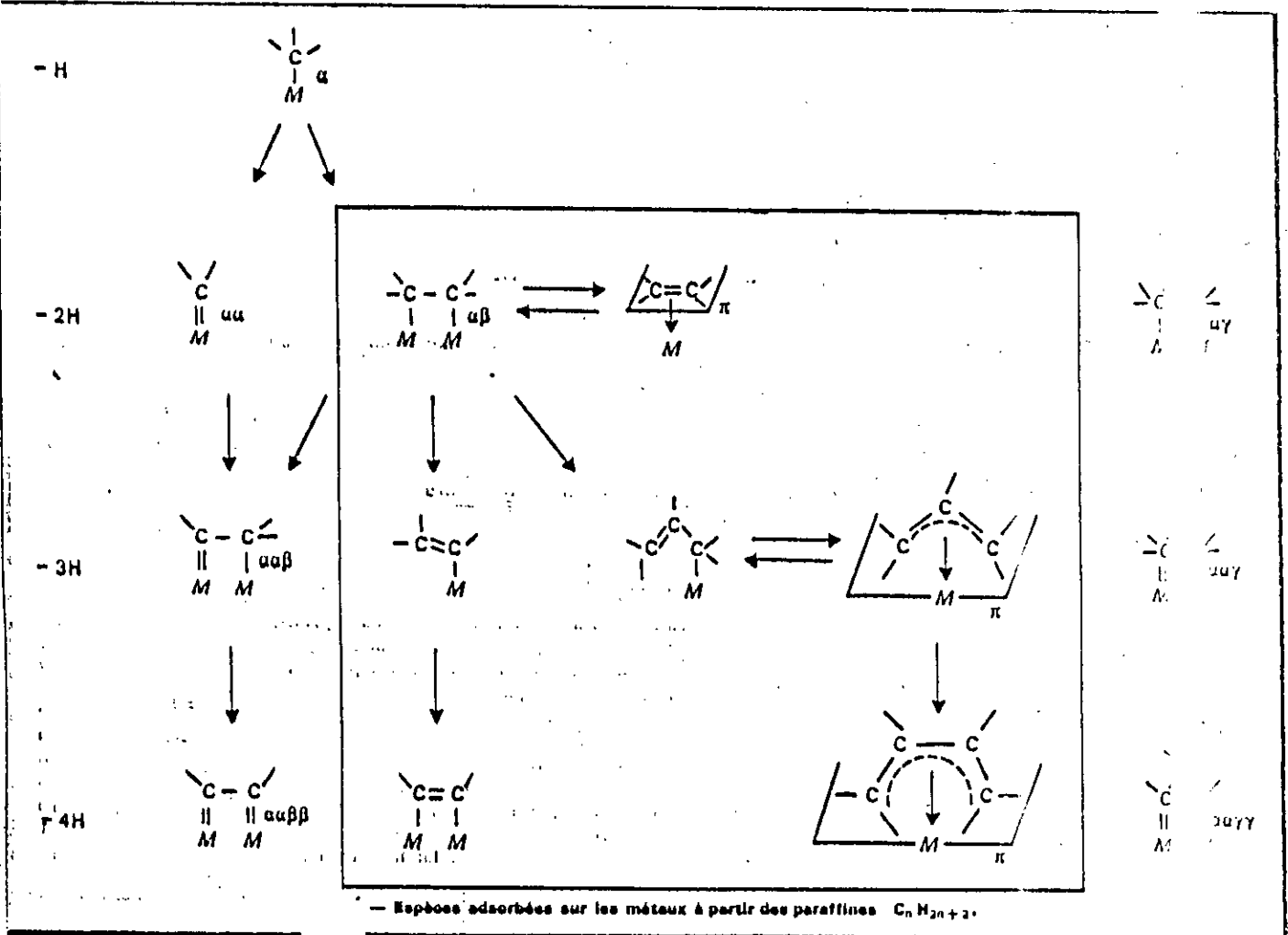
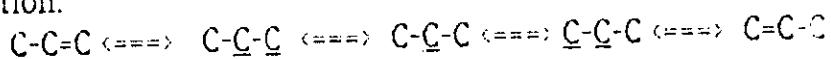


Fig 11.4 Espèces adsorbées sur les métaux à partir des paraffines $C_n H_{2n+2}$

Ainsi l'adsorption d'une paraffine C_nH_{2n+2} donne, par rupture de liaison C-H les espèces C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n-1} ... dites di, tri .. adsorbées, mais qui ne saturent pas nécessairement 1,2,3.. sites. Les espèces C_nH_{2n-2} peuvent se former par adsorption de mono ou dioléfine. On peut en déduire le mécanisme d'un grand nombre de réactions hydrogénation, déshydrogénation.

Les espèces tri ou tetra adsorbées interviennent dans l'hydrogénolyse (tension sur la liaison C-C). Le passage réversible entre espèces adsorbées explique la migration de la double liaison des oléfines qui accompagne leur hydrogénation.



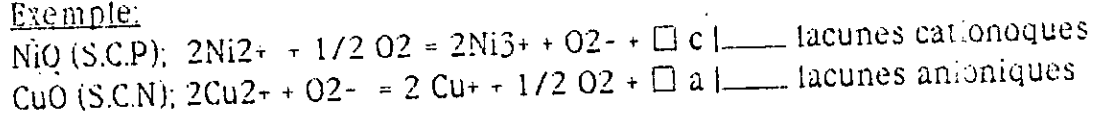
Elle est rapide par Pd, Ni, Fe et lente par Pt, Ir par rapport à l'addition de H_2 .

Les métaux sont des catalyseurs d'oxydation (Pt par SO_2 en SO_3) NH_3 , en NO , Ag pour C_2H_4 en C_2H_4O et de combustion (hydrocarbures en CO_2).

Les oxydes de métaux (En général les oxydes d'éléments à valence variable)

Ce sont des oxydes de métaux de transition ou de certain élément F lourds qui présentent plusieurs degrés d'oxydation stables. Leur caractère le plus remarquable est de pouvoir, sans changer de structure cristalline s'écarter entre certaines limites de leur composition thermique (non stoechiométrique).

Exemple:



S.C.P : semi-conducteur positif.

S.C.N : semi-conducteur négatif.

Ces processus actifs (diffusion à l'état solide) sont possible au dessus de la température de TAMMAN T_M qui est $0.5 \cdot T_f$ en valence et $0.3 \cdot T_f$ en surface (T_f température de fusion en $^{\circ}K$).

Exemple:

Pour NiO: $T_f = 1990 \text{ }^{\circ}C = 2263 \text{ }^{\circ}K$.

$0.5 \cdot T_f = 1131 \text{ }^{\circ}K = 858 \text{ }^{\circ}C$ et $0.3 \cdot T_f = 678 \text{ }^{\circ}K = 405 \text{ }^{\circ}C$.

La composition de l'oxyde dépendra donc, à haute température du pouvoir oxydo-réducteur du milieu; les défauts formés seront gelés à basse température. Il sera parfois difficile de séparer ces réactions des processus de chemisorption, pour N_2 et O_2 notamment.

Les oxydes sont des catalyseurs d'oxydation et le spectre d'activité suivant, valable pour beaucoup de gaz réducteur (H_2 , CO , CH_4 , NH_3).

Les oxydes peu réductibles (CrO_2 , ZnO) adsorbent H_2 et sont des catalyseurs d'hydrogénation, on leur préfère les métaux, beaucoup plus actifs

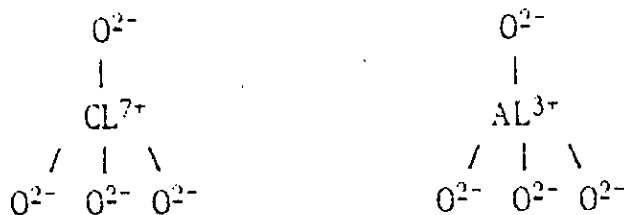
En conclusion, les oxydes de métaux à valences variables présentent en catalyse la même spécificité que les métaux, mais ils sont nettement moins actifs, d'où l'emploi de hautes températures.

Oxydes acides:

Les oxydes acides ont comme type l'alumine, les alumines actives résultent de la déshydratation thermique des hydroxydes.

Thermiquement ils existent 7 à 8 espèces d'alumines dites les transitions et désignées par les lettres grecques: $\eta, \gamma, \delta, \theta$. Le terme finale est l'alumine α seule stable à 1000 °C et catalytiquement inerte.

L'activité acide est liée à la présence, dans les états intermédiaires de la déshydratation, de cations AL^{3+} en position tétraédrique et hydroxyde OH^- résiduaire, structures absentes dans les hydroxydes et dans l'alumine [2]. PAULING a remarqué que le groupe ALO_4H isoélectrique ClO_4H , doit constituer un acide de BRONSTEDT de force comparable.



Les H liés aux tétraèdres ALO_4 de la structure sont peu acides; par départ d'eau en surface d'où l'apparition de AL^{3+} qui enrichit la gamme d'acidité protonique et forme des centres acides (AL^{3+}) ou basique (O^{2-}). voir par la suite fig II.5. *nous reviendrons sur l'alumine au chap III-*

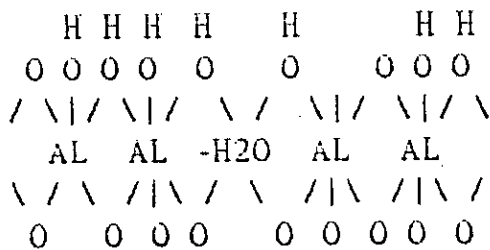


Fig II.5

La densité de centres actifs sur alumine calciné vers 500 °C est de l'ordre de 10^{14} cm^2 pour les centres de LEWIS et de 10^{13} cm^2 pour ceux de BRONSTEDT (protoniques), capables de salifier la pyridine a₅₀ 200 m²/g on obtient des catalysmes acides beaucoup plus actifs en associant l'alumine à la silice dans les oxydes mixtes $SiO_2-AL_2O_3$ amorphes:

Si^{4+} tétraédrique induit des AL^{3+} tétraédriques constituant autant de groupes ALO_4H fortement acides, puisque leur force est comparable à celle d'un acide sulfurique concentré.

Cet effet est net dans les mixtes riches en silice (Fig II.6) l'acidité de LEWIS prédomine s'il y'a peu de silice.

Un autre moyen d'augmenter l'acidité protonique des alumines est de substituer en surface des anions O^{2-} par Cl^- ou F^- ; la densité des protons varie peu, mais leur force augmente, comme l'indique la théorie de LANDING.

Les argiles naturelles sont des silicates d'alumines complexes comme la montmorillinite $Al_2(1-x)Mg_x(Si_4O_{10})(OH)_2 K_x \cdot nH_2O$; le traitement par un acide, qui extrait les cations Alcalines, suivi de calcination, donc des catalyseurs comparables aux mixtes synthétiques $SiO_2 - Al_2O_3$. Il y'a aussi les zéolites (naturelles ou synthétiques) sont les seuls catalyseurs acides de structure bien définie. En général les systèmes silice-Alumine (gels synthétiques argiles activées zéolites) sont des acides protoniques solides forts qui catalysent les réactions d'hydratation, déshydratation, isomérisation, alkylation et cracking des molécules organiques. Le mécanisme principal est la formation de carbocations par addition de H^+ dont la chimie est bien connue.

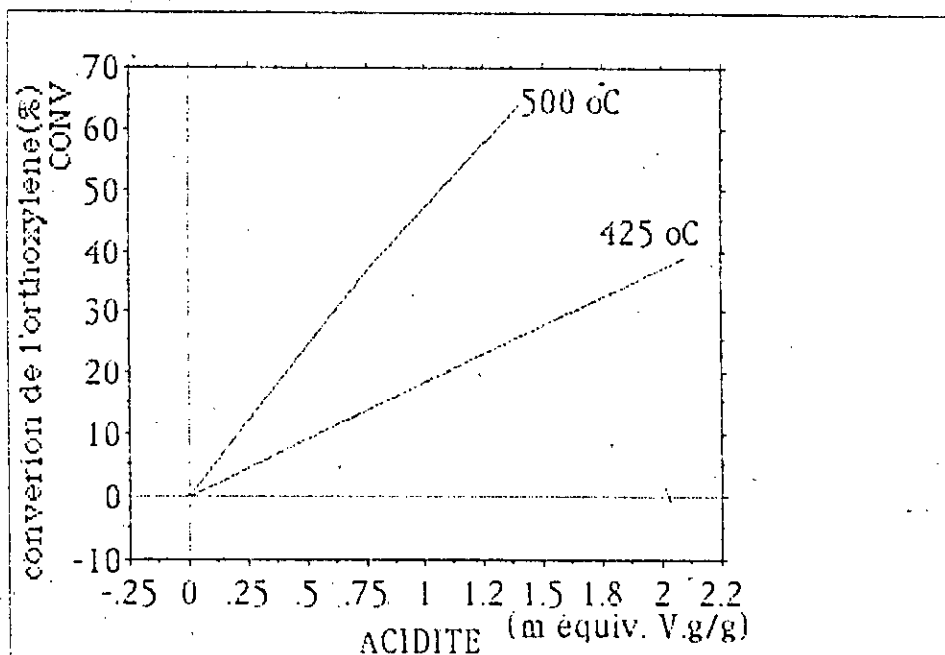
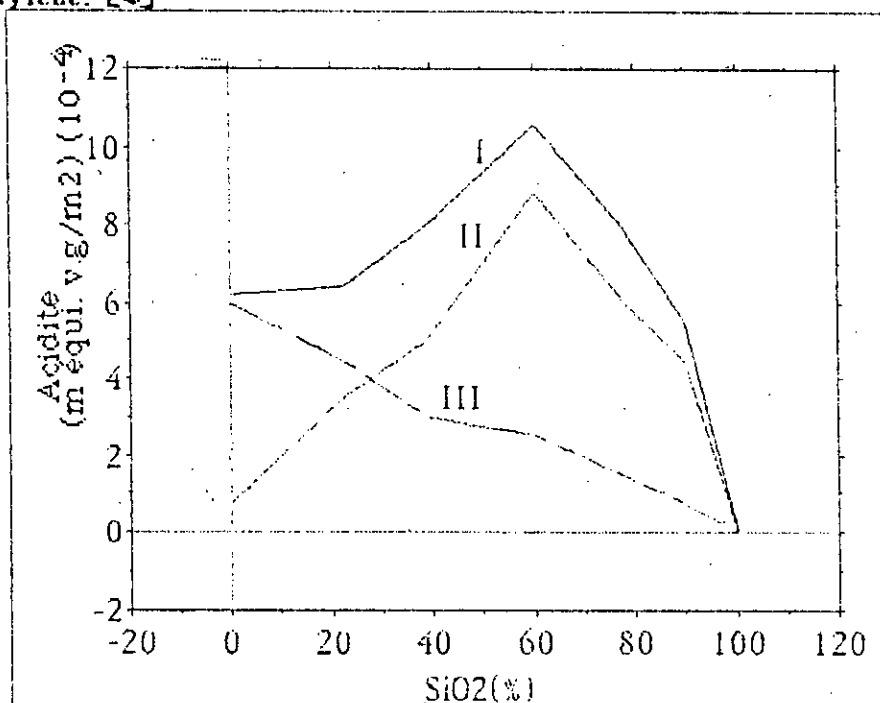


Fig II-5 Corrélation entre l'acidité protonique d'une série de catalyseurs silice-alumine (0 à 14 % Al_2O_3) et leur activité catalytique dans l'isomérisation de l'orthoxylyène. [2]



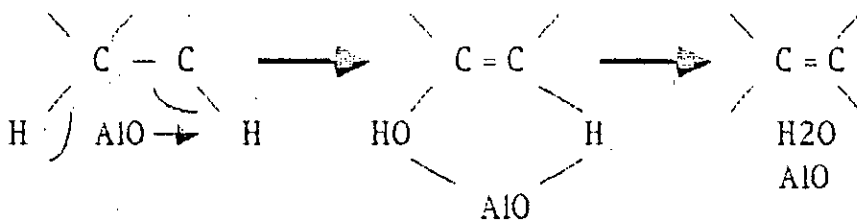
I: acidité totale II: acidité protonique III: acidité de LEWIS.

Fig II-6 Acidité de gels de silice-alumine traités à 550 °C en fonction de leur composition d'après I.B.B [2].

Le mécanisme par carbonium joue un rôle mineur lorsque l'acidité protonique est faible.

Exemple:

La déshydratation des alcools sur les alumines résulte de l'action concertée de centres acide et basique de Lewis.



Ce mécanisme est stéréosélectif.

D'une façon générale les hydrocarbures insaturés, produits de base très utilisés dans l'industrie chimique, sont issus de grandes procédés de raffinage, tels que le craquage catalytique en particulier, ce qui conduit à des mélanges où peuvent être présents des produits indésirables comme des alcynes ou des diènes.

Il est alors nécessaire d'avoir à un cycle d'hydrogénation active pour obtenir les seuls produits intéressants, ainsi par exemple, l'acétylène et les diènes doivent être transformés en oléfines pour satisfaire aux conditions imposées par la suite des opérations chimiques de transformation.[7]

Différentes équipes se sont tout particulièrement intéressées à ces problèmes parmi lesquelles on peut citer celles de BOND et WELLS, PALCZEWSKA et COLL [2] ainsi que GUEZI et COLL [7] et COSYAS et COLL [2]. Du point de vue général il a observé que lorsque les diènes et les alcynes sont hydrogénés sur les métaux on obtient généralement un mélange d'oléfines et d'alcane et ce n'est qu'en présence d'or et de cuivre qu'on obtient une sélectivité.

$$s = \frac{\text{Total oléfine}}{\text{Total oléfine} + \text{Alcane}} \quad (7)$$

Un diagramme de sélectivité donné par la suite pu être établi pour l'hydrogénation du Butadiène_{1,3} sur divers métaux supportés qui montre que le nickel et le palladium sont des métaux de transition les plus sélectifs désignés par S -----> la sélectivité.

$$S_{Fe} \ll S_{Co} - S_{Ni} \ll S_{Cu} - 1.00$$

$$\begin{array}{ccc} \vee & \vee & | \\ S_{Ru} & S_{Rh} & S_{Pd} \\ \vee & \vee & \vee \end{array}$$

$$S_{Os} \gg S_{Ir} < S_{Pt} < S_{Au} - 1.00$$

La bonne sélectivité du palladium complétée par sa très grande activité fait que le Pd est le plan utilisé comme catalyseur de l'hydrogénation sélective.

II-3 - LES SUPPORTS UTILISES ET LEURS PROPRIETES :

II-3-1 INTRODUCTION

Les silicates d'alumines se comportent comme des acides en cédant des protons aux atomes de carbones et en donnant lieu des ions carbonium qui interviennent dans le mécanisme de diverses réactions et en particulier le craquage. Nous reviendrons plus loin sur les propriétés des silices et des alumines .

L'étude entreprise est une contribution à l'utilisation de la Bentonite, du Kaolin et du Tuff activés comme catalyseurs de cracking. Nous nous sommes inspirés des travaux antérieurs réalisés entre autres au laboratoire de valorisation des énergies fossiles . L'effet de la bentonite ,le Kaolin ou le Tuff faisant partie des carburants présentant des propriétés celles qu'il est possible de les utiliser comme catalyseurs ; le rôle important de ces silico-alumines dans différentes études réalisées surtout en craquage catalytique de coupes lourdes D.DECROCCQ (8) ainsi que T.CHARLES ont permis de déterminer l'activité catalytique de ceux-ci par rapport aux conditions de stances organiques (Hydrogenation ,Déshydrogénation ,Polymérisation et Isomérisation) dont nous reviendrons .

II-3-2 LES BENTONITES

II-3-2-1 Historique

La Montmorillonite est l'appellation attribuée à une argile particulière découverte pour la première fois en 1847 à MONMORILLON dans la VIENNE (FRANCE) .

Ce type d'argile porte une dénomination technique et commerciale connue sous le nom de Bentonite dérivant lui même du nom de FORT BENTON dans le WYOMING (U.S.A.) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile.

Depuis lors, toute argile dont la montmorillonite constitue la principale partie minéralogique est dite Bentonite et quelque soit son origine.

II.3.2.2-Origine des Bentonites:

De nombreuses hypothèses ont été émises pour expliquer la formation de la montmorillonite. Selon les travaux de G. MILLOT [46] la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires riches en base et de pH légèrement ou nettement alcalin. A ce premier type appartient le minérale du gisement de montmorillon.

II.3.2.3-Composition et structures des Bentonites:

La montmorillonite est le principale constituant de la Bentonite mais d'autres minéraux argileux peuvent être présents, tels que le calcium et on parle de Bentonite-Ca, Bentonite-NA,....

La montmorillonite, constituant principale de la Bentonite est un minérale argileux caractérisé par des feuillets complexes à trois séparés par des molécules d'eau. A vrai dire, la structure exacte des montmorillonites reste inconnue du fait que les cristaux de celle ci sont des particules extrêmement petits et ne donnent pas de diffraction des rayons X lorsqu'ils sont pris individuellement.

Plusieurs chercheurs ont fait des suppositions pour expliquer cette structure, selon l'hypothèse de HOFFMAN [13], EN DELL et WILL D. et MARSHALL, une unité structurale de montmorillonite est constituée de feuillets dont l'arrangement fondamental est le suivant:

Une couche centrale d'octaédres d'aluminium est disposée entre deux couches de silicium dont les sommets sont orientés vers les couches d'octaédres (voir Fig II.1)

Cette particularité de la structure de la montmorillonite explique la possibilité pour certains molécules (eau, molécules organiques polaires,...) de pénétrer entre les couches et de les écarter, EDELMAN et FAVEGEC [12] ont proposé la Fig II.3, un modèle où les tétraédres de silicium dont les couches sont dirigées dans des directions opposées; de plus des atomes d'oxygènes remplacent des groupements hydroxyles (OH) dans certains tétraédres de silicium.

HOFFMAN et FAVEGEC [13] ont proposé (Fig II.2) un modèle où il y'a absence de toute substitution dans le réseau.

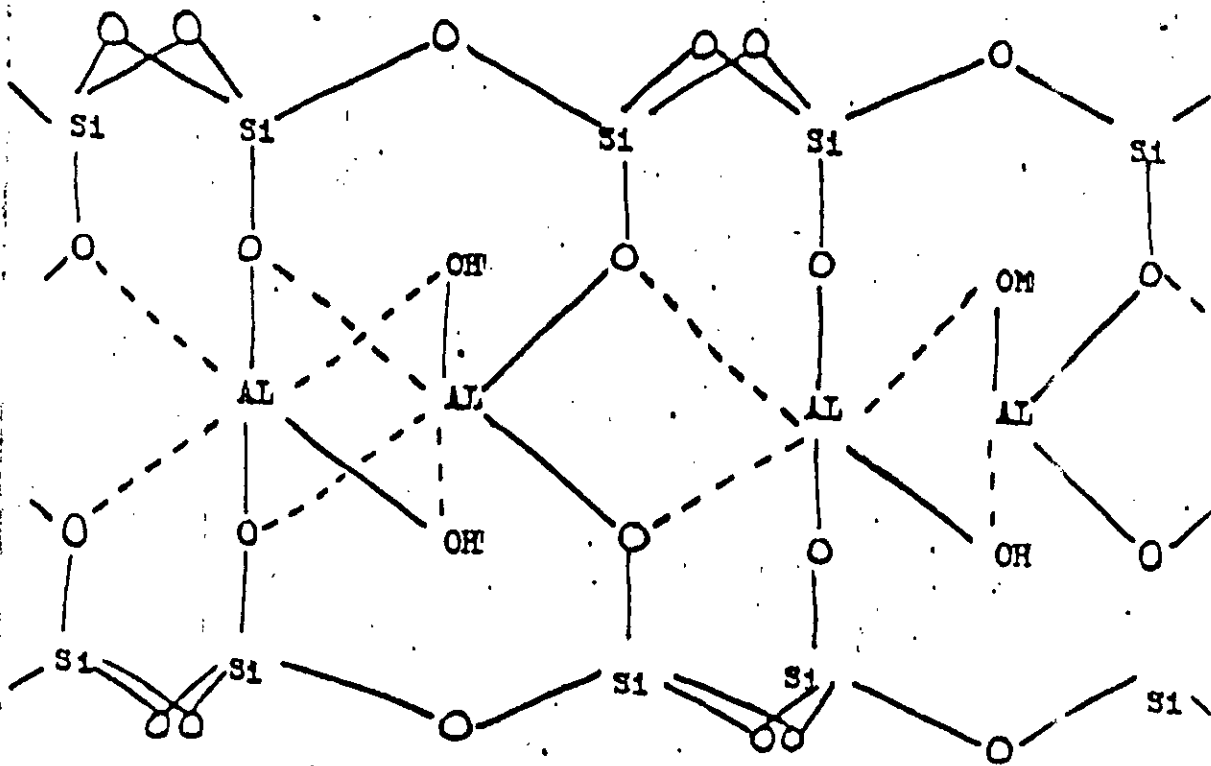


Fig 11.1 Schema structurel de la montmorillonite [12]

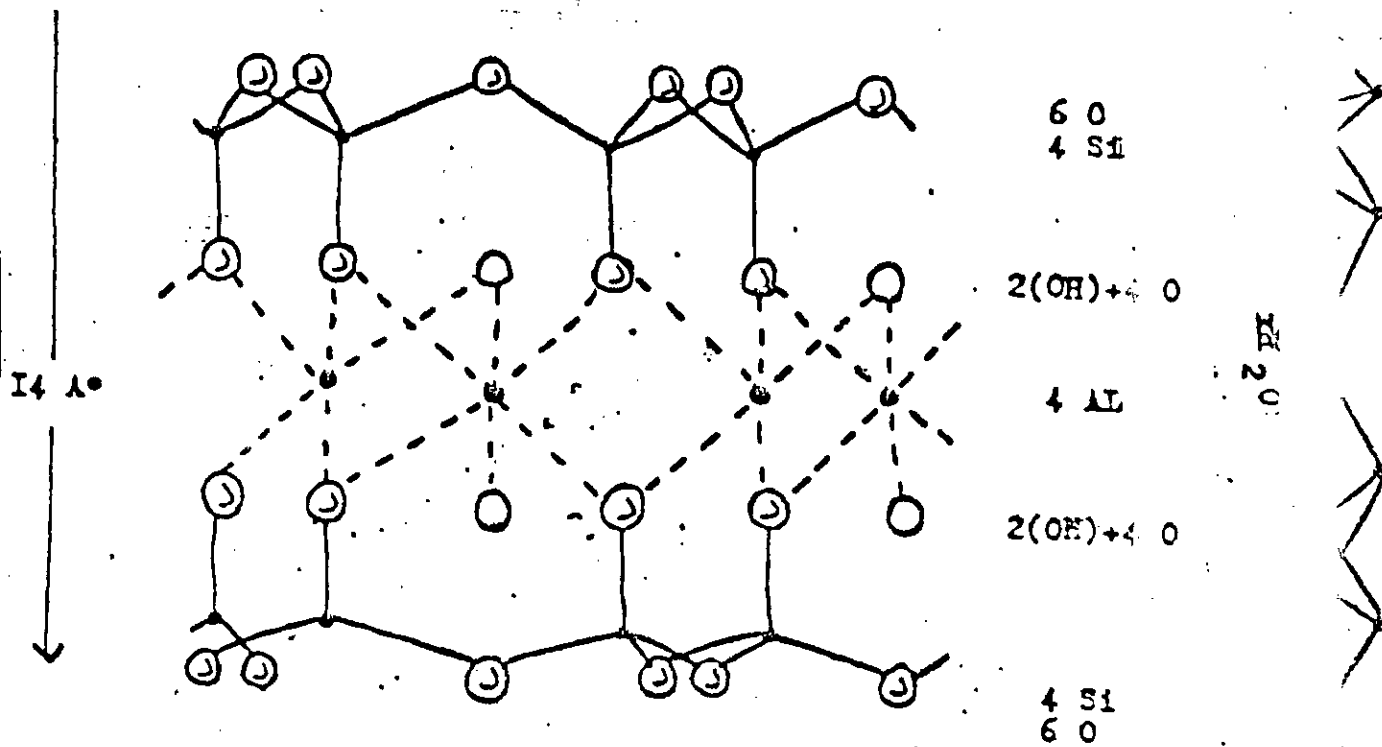


Fig 11.2 Schema structurel de la montmorillonite d'après HOFFMAN et FAUGEC [13]

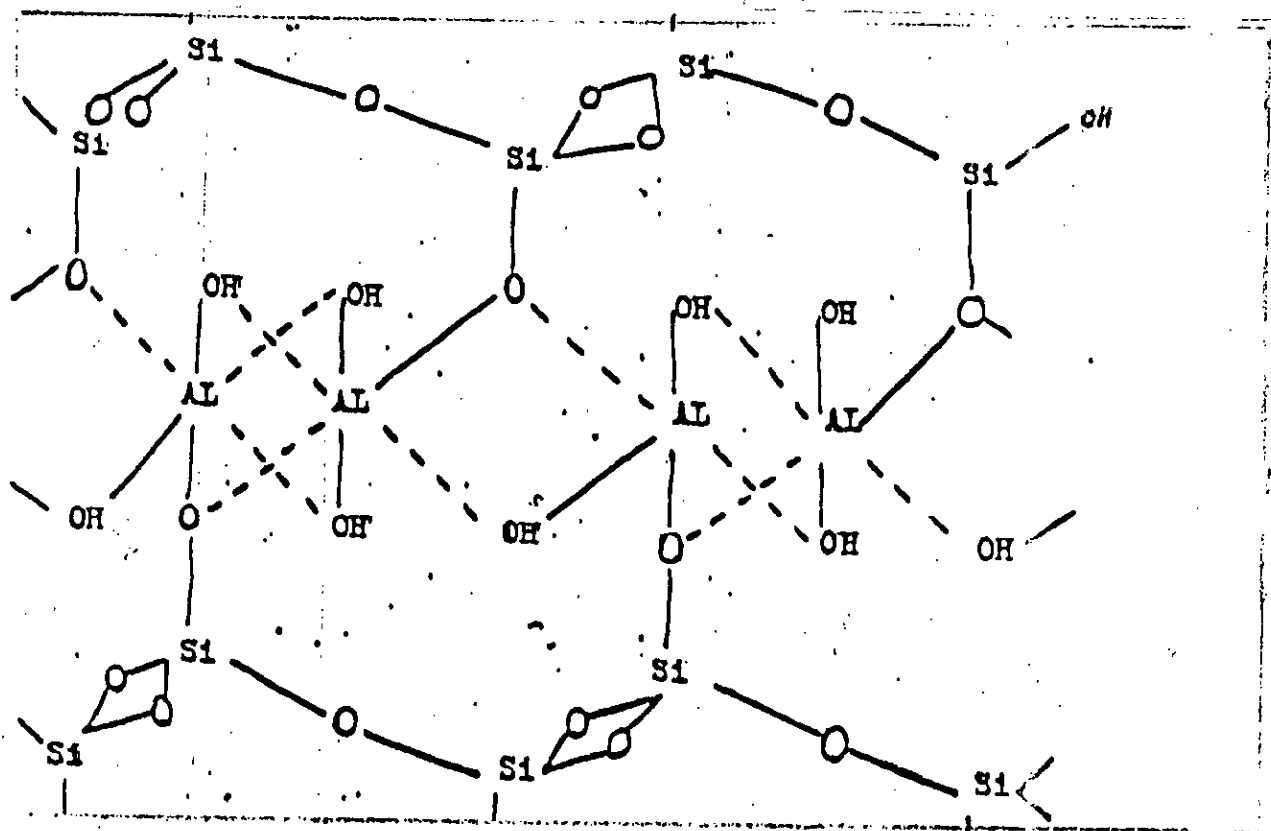
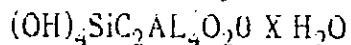
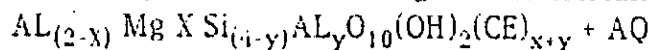


Fig II.3 Schema de EDELMAN et FAVEGEC.

Ce type de structure correspond a la formule théorique:



La montmorillonite répond a la formule générale cristalochimique:



Où:

CE : désigne les cations échangés.

AQ : une quantité aqueuse.

II.3.2.4-Propriétés de la Bentonite:[14]

La Bentonite est une roche tendre, friable ayant un aspect gras, très octueuse au touché. Elle présente une teinte blanchâtre; grisâtre ou légèrement teintée de bleu.

L'affinité adsorptionnelle envers les liquides polaires des argiles en général et de la Bentonite en particulier est l'une des propriétés chimiques les plus importantes. Cette propriété dépend essentiellement de la forme de l'eau avec les argiles.

II.3.3.1-Historique et origine:

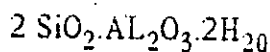
Le Kaolin est une roche tendre de couleur blanche, c'est un produit de mine de TAMAZER, son port d'embarquement est à JIJEL et à SKIKDA. C'est une roche assez pauvre en argile puisqu'elle n'en contient que 30 à 40 %, le reste est représenté par du sable blanc silicieux (le quartz), sa teneur en Al_2O_3 est très pauvre = 17 % à 20 %.

Par contre il est très riche en SiO_2 = 60 % à 70 %. selon ENOF [14]

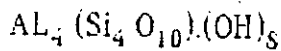
Selon l'analyse spectrale du Kaolin on a remarqué que le Kaolin renferme dans sa composition chimique de façon remarquable la silice, l'alumine et l'oxyde de fer c'est à dire Si, Al, et Fe et tous les autres éléments telsque Mn, Ni, V, Pb, Mo, Cu, Zn, Ag, As, Cd, Be et Sr sous forme de traces.

II.3.3.3-Formule chimique:

Selon [15] la composition du Kaolin est basée sur la Silice SiO_2 et l'alumine Al_2O_3 et le reste des traces d'impuretés et de l'eau, la formule du Kaolin est donc:



Tandis que la formule de la Kaolinite d'après [15] est:



II.3.4-Le Tuff:

II.3.4.1-Origine et propriétés:

Le Tuff utilisé provient du gisement de ZEMMOURI (wilaya de BOUMERDES,). Ce gisement est riche en silice et en alumine; 71% de SiO_2 et 13.50% de Al_2O_3 .

II.3.4.2-Provenance:

Les Tuffs ont pour origine, l'activité volcanique, donnant lieu lors des éruptions, à l'écoulement de lave et à la projection de débris inconscendants et de fines particules du magma qui après refroidissement par l'air, forment les cendres volcaniques.

Les cendres volcaniques qui ont subi, à la suite de processus secondaire, une transformation en une roche poreuse, sont appelés "les Tuff volcaniques".

11.3.4.3-Composition:

La composition chimique du tuff comprend deux constituants principaux la silice et l'alumine (70%) et une faible teneur en chaux et manganèse (10%), le pourcentage d'alkalins peut atteindre jusqu'à 8%, le reste de la composition chimique est de l'eau. (Voir résultats à la partie expérimentale).

11.3.4.4-Analyse minéralogique:

Le Tuff est caractérisé par une structure hyaline, les fragments sont représentés par 43% de verre volcanique isotrope, 0,7% de fragments volcaniques de structure microlytique (microlites de Feldspathes), l'argile est néoformé au sein du verre.

11.3.4.5-Analyse thermique:

Etude des propriétés de frittage au microscope à chaleur.

On observe à 1660 °C un retrait de l'éprouvette d'essai, à 1200 °C des rugosités du corpuscule commencent à se (former) bruler et l'échantillon continue à diminuer, dès 1280 °C quand les bords s'arrondissent l'échantillon commence à s'expanser jusqu'à 1400 °C quand l'arrondissement est déjà distinct.

La température de 1519 °C c'est la température de fusion, à 1520 °C l'échantillon commence à se fondre et à 1550 °C l'éprouvette d'essai tombe en délequescence.

11.3.4.6-Aperçu sur le gisement de Tuff de ZEMMOURI:

Selon les résultats récupérés de l'U.R.E.G. [17], l'assise productive tuffogène se caractérise par une superposition monoclinale à pincage Nord Ouest sous un angle de 25 à 35 °C, l'épaisseur totale de l'assise poussiéreuse de 4 à 5 m d'épaisseur parfois 12 m.

Le niveau d'eau souterraines se situe à la profondeur de 5 à 10 m par rapport à la surface du sol.

11.3.4.7-L'utilisation du Tuff:

Le Tuff de ZEMMOURI est utilisé comme ajout dans la production du ciment.

Les Tuff's volcaniques sont des ajouts naturels à l'état pulvérulent et présence d'eau, forme avec la chaux Ca(OH)_2 un liant qui durcit et possède des propriétés hydrauliques.

Ce phénomène est dû à leur aptitude de fixer la chaux au moyen de la silice active pour donner naissance à des néoformations qui ont des propriétés liantes.

Les Tuff's sont aussi utilisés pour le revêtements.

II.4.1-INTRODUCTION GENERALE:

Les trois propriétés fondamentales (activité, sélectivité et stabilité) des catalyseurs solides classiques ou supportés sont étroitement liées à la composition et à la technique de fabrication de ces derniers. La genèse des catalyseurs qui entre dans le cadre plus général des solides divisés, constitue un domaine complexe, souvent mal connu de bon nombre de spécialiste de la catalyse, et où règne encore une très grande part d'empirisme, la plupart des imprégnations disponibles figurent dans des brevets dont la seule lecture donne rapidement l'impression que la préparation des catalyseurs relève beaucoup plus de l'art "culinaire" que de science exacte. Pourtant, sans aller jusqu'à affirmer que les bases théoriques de la préparation sont bien développées, il faut reconnaître l'existence d'un certain nombre de principes directeurs, qui peuvent constituer des guides précieux et nous essayons de dégager par la suite les principales qualités que doit réunir la technique de fabrication industrielle d'un catalyseur et qui sont:

- Permettre l'obtention d'un catalyseur performant à un prix compétitif.
- Etre parfaitement reproductible.

Pour atteindre ces deux objectifs, le choix des agents actifs étant fixé, l'industriel définit des sols précurseurs qu'il utilisera et décompose sa fabrication en un minimum d'étapes élémentaires, appelées opérations unitaires, les plus fréquentes de ces opérations sont présentées comme suit:[6]

- Précipitation.
- Transformation hydrothermique.
- Decantation filtration, essorage.
- Lavage.
- Sechage.
- Broyage.
- Mise en forme.
- Imprégnation.
- Malaxage.
- Calcination.

Avec cette panoplie d'opérations unitaires, tout catalyseur solide peut être préparé, qu'il soit massif ou déposé sur un support, ce dernier étant lui même issu de l'une ou plusieurs de ces étapes.

Le choix optimal des opérations unitaires et l'ordre dans lequel elles s'enchaînent dépendent du catalyseur considéré et conditionnant, au moins pour une large part, ces propriétés catalytiques, mécaniques, thermiques et son prix. Aussi, l'expérimentateur doit il les définir avec soin après une recherche souvent longue et délicate.

La quasi-totalité des étapes où se forme une phase solide divisée c'est à dire constituée de particules élémentaires de quelques noms sont gouvernées à la fois par les lois de germination et de croissance de ces particules, ces deux phénomènes seront décrits par la suite. Ces étapes interviennent en général, plus souvent dans le cas des catalyseurs massifs (précipitation, séchage, mûrissement, calcination) que dans celui des catalyseurs supportés (séchage et calcination seulement). [6]

11.4.2-LES CATALYSEURS METALLIQUES:

Les catalyseurs métalliques sont constitués d'éléments métalliques divers sous forme de métal, d'oxydes ou de sulfures dispersés sur un métal support de grande surface.

Le but visé en déposant ces éléments métalliques sur un support est, le plus souvent, de les utiliser avec le maximum d'efficacité ou, en d'autres termes, d'atteindre la surface active la plus grande possible avec un poids de métal engagé aussi faible que possible.

-En catalyse bifonctionnelle où le support joue un rôle actif, on cherche à atteindre le degré d'intimité optimal entre le métal et la surface du support de manière à favoriser les transferts d'intermédiaires réactionnel d'une fonction catalytique à l'autre.

La répartition du métal sur le support doit donc être homogène tout à l'échelle macroscopique (10^3 à 10^6 nm) qu'à l'échelle microscopique (1 à 103 nm environ).

Le choix des étapes unitaires de la préparation d'un catalyseur supporté est fait en fonction de la nature de ce dernier et des qualités recherchées c'est à dire:

- De la nature de l'agent actif et du support;
- De la dispersion et de la répartition recherchées.

La préparation des catalyseurs supportés comporte en général au moins trois étapes essentielles:

- L'imprégnation du support par un précurseur métallique.
- Le séchage du support imprégné.
- La calcination finale.

1- [Imprégnation du support:]

Les éléments métalliques sont en général introduits dans les supports poreux sous forme d'une seule graine complexe organique précurseur mis en solution, le plus souvent dans l'eau.

Les exemples de dépôt par introduction en phase gazeuse d'un précurseur sont rares et ne seront pas présentés ici.

Le précurseur doit être choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atténuer, il faut ainsi éviter dans la mesure du possible.

-Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque de frittage du métal).

-Les précurseur contenant certains ions qui risquent de se comporter comme des poisons du catalyseur final (chlorure, sulfate).

-Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination. La réaction du précurseur étant faite, celui-ci peut être déposé sur le support selon deux grands types d'imprégnation [6] et [7].

*L'imprégnation sans interaction, le précurseur n'interagit pas avec le support mais reste à l'état dissous dans la solution présente dans les pores ou peut être précipité dans la porosité.

*L'imprégnation avec interaction, le précurseur interagit avec le support et se disperse en formant des liaisons plus ou moins entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration, sa nature et celle du support, la surface totale présente par le support, la température, la présence d'autres espèces réactives, etc...

1.21 - L'échange ionique:

C'est le cas le plus fréquent. *des imprégnations*

Cette interaction support-ions bien qu'elle puisse être considérée comme une adsorption faisant intervenir des forces de nature électrostatiques, sera traitée *dans ce travail.*

L'échange ionique est une opération qui consiste à remplacer un ion superficiel d'un support par un autre espèce ionique (ion métallique simple ou complexe, ion d'un acide ou d'une base organique, (noté H^+ ou groupe OH^-)). D'un point de vue pratique, le support contenant l'ion A est plongé dans un volume excédentaire (par rapport au volume poreux) d'une solution contenant l'ion à introduire B.

L'ion B pénètre progressivement dans la porosité du support et prend la place de l'ion A qui passe dans la solution, jusqu'à ce que un équilibre correspondant à une certaine répartition des deux ions entre le solide et la solution.

II.5-LES PROPRIETES DES CATALYSEURS ET LEURS EFFETS:

Effet de taille et de morphologie d'un catalyseur:

Les travaux concernant les réactions sensibles ou non à la structure superficielle des phases actives des catalyseurs (réactions exigeantes ou faciles) ont exclusivement concerné jusqu'à présent la catalyse des métaux. Néanmoins, il est montré dans la présente étude que lorsque on peut contrôler l'imprégnation d'un oxyde pour en prévoir la structure et la texture, définie par la granulométrie et la forme géométrique des grains, un arrêt de ces paramètres peut être mis en évidence, démontrant ainsi que la notion de réaction "exigente" ou facile n'est pas le privilège des catalyseurs non métalliques. [9]

Aspect de l'influence de la taille des particules d'un oxyde métallique sur sa réactivité superficielle:

La recherche de corrélations entre les propriétés catalytiques et la taille des particules d'un catalyseur solide implique plusieurs conditions, il faut d'abord disposer des particules suffisamment petites pour que leur taille ne puisse plus être considérée comme infiniment grande à l'échelle des distances interatomiques. Il faut également que la taille de ces particules varie d'un échantillon à l'autre dans un large domaine et que la distribution de taille des particules soit la même pour tous les échantillons. Enfin, il faut s'assurer que seule la taille des particules est modifiée, ce qui nécessite, en particulier, de conserver les mêmes conditions d'imprégnation. [10]

La variation de la taille des particules d'un solide peut entraîner la variation de nombreux facteurs tels que la structure et la topologie de la surface des particules, leur morphologie, leurs propriétés électroniques massiques ou superficielles, les propriétés thermodynamiques superficielles, etc...

Toutes ces variations ont des effets parfois contradictoires sur la réactivité du solide. Lorsque la taille des particules décroît, le premier effet est l'augmentation du nombre d'atomes superficiels n_s , par rapport au nombre d'atomes total de la particule n_t . Une approximation de n_s/n_t dans le cas d'une particule sphérique de rayon r , dont la couche superficielle a une épaisseur e est donnée par la relation:

$$n_s/n_t = \frac{3 \cdot e \cdot r^2 - 3 \cdot e^2 \cdot r + e^3}{r^3} \quad (17)$$

Par exemple, si $r=50 \text{ \AA}$ et $e=3 \text{ eV}$ il vient $n_s/n_t = 0.17$

Lorsque n_s croit, la possibilité d'existence de défauts superficiels ponctuels croit. FUJITA [44] à partir de considérations de thermodynamiques statistiques montre que la concentration C en lacunes superficielles est donnée par :

$$C = \alpha \cdot r^{-1/2} \cdot \exp(-E_F - 2 \cdot \mathcal{N} / 2 \cdot K \cdot T) \quad (18)$$

C augmente lorsque r diminue.

r : rayon de la particule.

α : facteur de proportionnalité.

E_F : énergie de formation d'une lacune.

γ : tension superficielle

\mathcal{N} : Variation du volume de la particule due à la création d'une lacune ou plusieurs.

K : constante de BOLTZMANN.

T : température absolue.

Les défauts de structure (lacunes, ions interstitiels) peuvent constituer des sites actifs en adsorption. La concentration de ces ions augmente lorsque la taille des particules diminue ainsi que l'a montré VAN HARDEVELD [10]. Mais ces ions ont une coordinance incomplète qui entraîne une augmentation de la densité électronique du cristal qui peut se traduire par une diminution des paramètres du réseau cristallin.

La distance entre les ions du réseau, diminue alors et entraîne une augmentation des forces de cohésion du cristal.

Ceci peut donc amener une diminution de la réactivité du solide. La position du niveau de FERMI détermine les propriétés adsorbantes et catalytiques des semi-conducteurs [10] et [11]. Lorsque la particule est suffisamment petite, la position du niveau de FERMI est abaissée et dépend des dimensions de la particule; ce déplacement du niveau de FERMI traduit la prépondérance croissante de l'effet des charges intérieures de la particule [8]; il paraît ainsi que l'établissement de corrélation entre l'activité catalytique d'un solide et les dimensions des particules qui constituent peut dépendre de nombreux facteurs et n'est possible qu'à condition de connaître tous les facteurs mis en jeu.

Chapitre III :

Le crackig catalytique

III-LE CRACKING

III.1-INTRODUCTION:

C'est un traitement qui consiste à accroître la proportion des composants légers ou plus volatils d'une huile et cela par modification de la structure chimique de ses constituants; il s'agit aussi de la décomposition des hydrocarbures lourds distillant au delà de 221 °C; on parlera de cracking thermique lorsque l'opération se réalise sous l'effet de la température ou de cracking catalytique lorsque l'opération se fait en présence d'un catalyseur.

III.2-ASPECT QUALITATIF DU CRACKING:

Le cracking catalytique:

Le catalyseur modifie profondément le mécanisme de rupture des liaisons entre atomes de carbones et augmente la vitesse de transformation. Il permet d'abaisser la sévérité des opérations, et d'éliminer la majorité des réactions secondaires et présente de nombreux avantages pour l'obtention des carburants.

La réaction fondamentale qui gouverne le craquage des fractions lourdes consiste en la scission d'un hydrocarbure aliphatique saturé en une oléfine et une paraffine [18]; c'est le craquage primaire, les entités ainsi formées conduisent, par des réactions de craquage secondaires en divers points de leur chaîne hydrocarbonée, à des produits légers variés; gaz liquifiés et essences riches en oléfine, dont la composition et le rendement dépendent des conditions opératoires retenues.

Au cours de cette opération les réactions produites peuvent être classées en plusieurs groupes:

- 1-Réaction de dissociation des molécules avec rupture de liaison carbone-carbone.
- 2-Réaction de deshydrogenation avec rupture de la liaison C-H.
- 3-Isomérisation.
- 4-Réaction de polymérisation, cyclisation, condensation.

Les réactions des deux premiers groupes sont endothermiques donnant la dégradation au cracking des hydrocarbures, ce sont des réactions primaires; les réactions des autres groupes sont exothermiques et secondaires.

Le mécanisme des réactions primaires peut être expliqué par le fait que lors de la rupture de la liaison C-C, le doublet reste sur le même noyau de l'atome de carbone et l'autre se charge d'électricité positive; il y a ainsi la formation d'un ion carbonium $C-C \rightarrow C+C^+$ ce modèle de rupture exige une énergie considérable et il ne peut se produire qu'en présence de donneurs de protons H^+ qui sont les centres actifs du catalyseur. L'ion carbonium est un produit intermédiaire fugace; résultant de l'addition à une oléfine d'un proton H^+ venant du catalyseur. $H^+ + \text{oléfine} \rightarrow R_1^+$.

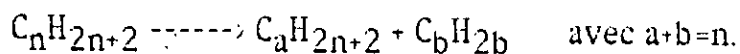
Le craquage conduira à la scission de ce carbonium en une oléfine et un autre ion positif plus court $R_1^+ \rightarrow R_2^+ + \text{oléfine}$.

III.3-CRACKING DES PRINCIPALES CLASSES D'HYDROCARBURES:

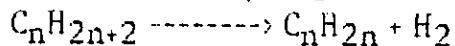
Selon [3] et [5] en craquage thermique ou catalytique, les réactions sont d'autant plus faciles que le poids moléculaire est élevé. L'ensemble des réactions peut se diviser en deux groupes: d'une part, les réactions primaires de scission de la molécule, d'autre part, les réactions secondaires mettant en jeu les produits de la réaction primaire. leur mécanisme est en général facilement explicable par les propriétés de l'ion carbonium. L'explication est cependant plus délicate pour l'aromatisation des naphènes et la condensation des aromatiques. On constate que les hydrocarbures constituant des séries usuelles se comportent de façon semblable à l'intérieur de chaque série.

a-Les paraffines:

L'énergie de liaison C-C est pour les hydrocarbures paraffiniques en moyenne est de 71 Kcal/mole tandis que celle de la liaison C-H est de 92 Kcal/mole par conséquent, au cours du cracking des hydrocarbures paraffiniques, on aura prédominance de réactions de rupture de liaison C-C ce que l'on exprime d'une façon générale par:



Les paraffines se deshydrogènent dans les premières séries



Elles peuvent s'isomériser et dans ce cas, elles ont tendance à se ramifier; et cette ramification améliore notablement l'indice d'octane NO.

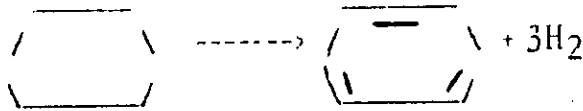
b-Les olefines:

Elles sont formées essentiellement par le cracking des paraffines à haute température et éventuellement en présence de catalyseur, elles peuvent être deshydrogénées; il est possible également d'obtenir une cyclisation des olefines en aromatiques.

c-Les naphthenes:

Les naphthènes en se craquant commencent par se desalkyles et la chaîne droite se comporte comme telle en craquant à son tour; d'autre part la rupture de la chaîne fermée des alkylnaphthènes est plus facile que celle des paraffines en chaînes droites.

Les paraffines isomérisées se comportent comme les alkylnaphthènes ayant le même nombre de carbones tertiaires. Cette différence avec le craquage thermique est fondamentale. Il y a formation soit de deux oléfines, soit d'une oléfine et d'un naphtene, soit d'une paraffine et d'un cyclo-oléfine. La deshydrogénation des naphthènes en aromatiques existe, mais elle est faible; c'est ainsi que par deshydrogénation du cyclohexane, on obtient le benzène



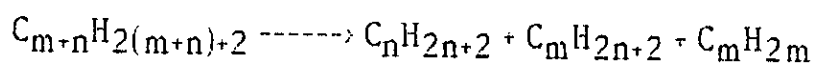
C'est pour cela que les pétroles bruts riches en naphthènes, donnent généralement de bon rendement en essence.

d-Les aromatiques:

Le noyau aromatique très stable, ne s'ouvre pas malgré l'influence du catalyseur. Pour le craquage catalytique la séparation des chaînes alkylées a lieu au ras du noyau avec formation d'oléfines. Les noyaux aromatiques subissent par la suite des réactions de condensation soit entre eux, soit avec les oléfines pour former des produits lourds; deshydrogénés et du coke. Les alkyaromatiques ont un seul noyau ne donnant pas de produits plus lourds que l'essence; les chaînes latérales, ouvertes ou fermées, se transforment en gaz et essence léger, le noyau benzenique forme la partie lourde de l'essence.

III.4-DONNEES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES:

Dans le cas du craquage des paraffines par exemple:



La variation d'énergie libre DG_T , liée à l'enthalpie et l'entropie par la relation $DG_T = DH_T - T \cdot DS_T$ est égale à la différence entre les énergies de formation des produits et réactifs à partir de leurs éléments, elle est donnée par:

$$DG_T = 23.2 \cdot 10^{-3} - 0.7 \cdot 10^3 \cdot m - 31 \cdot T \text{ (cal/mole)}$$

$$H_T > 0 \quad S_T > 0.$$

Le craquage des paraffines est donc une réaction endothermique par ailleurs, l'accroissement d'entropie traduit l'augmentation de molécules qui accompagne la réaction. D'après le principe de LE CHATELIER le craquage est donc favorisé à haute température et à basse pression.

Sur le plan cinétique, la réactivité des hydrocarbures dépend fortement de leur nature chimique.

En craquage catalytique, les principales familles d'hydrocarbures se classent dans l'ordre suivant:[8]

- Oléfines.
- Alkylaromatiques.
- Naphtènes.
- Paraffines.
- Aromatiques polycondensés.

III.5-FORMATION ET ELIMINATION DU COKE (empoisonnement d'un catalyseur)

Le coke sous produit de craquage se présente sous forme d'une masse solide poreuse, d'une couleur virant du gris au noir; il se compose d'hydrocarbures macromoléculaires aromatisées. Il provient essentiellement de la deshydrogenation plus ou moins poussée des produits lourds fournis par oligomérisation ou cycloaddition d'entités insaturées comme les oléfines et surtout les diooléfines en se déposant à la surface du catalyseur, le coke contribue, en vertu de ses caractéristiques chimiques propres d'une part à modifier la qualité des sites actifs et d'autre part à masquer une proportion croissante de ceux ci aux réactifs.

Il résulte de cet empoisonnement une chute rapide de l'activité du catalyseur. Afin de maintenir les propriétés cinétiques du catalyseur à un niveau acceptable, on procède à la régénération de celui-ci par combustion ménagée du coke en présence d'air vers 600 °C [19]

III.6-TAUX DE CONVERSION [8]

Une transformation d'un corps pur peut se caractériser par sa disparition dans le temps. Cette disparition au cours du temps mesure la conversion. Pour une fraction complexe comme un distillat de pétrole, mesure concernant la quantité d'essence et de gaz produits.

C'est ainsi que le craquage ayant pour but de fabriquer de l'essence et des GPL, à partir de coupes lourds, on considère comme caractéristique le taux de conversion donnée par la relation:

$$Z = 100 - Y \quad (19)$$

Z = taux de conversion = le % en volume d'huile de recyclage distillant après 221 °C.

Plusieurs paramètres interviennent sur l'efficacité qualitative et quantitative du cracking .

a- la nature de la charge

La qualité d'une alimentation peut se schématiser par le nombre simple suivant, qui la capacité de produire beaucoup d'essence et de coke ; les naphthènes répondent à cette définition ; les paraffines sont moins bien placés, mais ces hydrocarbures peuvent être liés à des noyaux aromatiques , qui eux donnent du coke .

Il est donc nécessaire de pouvoir déterminer la façon dont sont répartis les atomes de carbone entre saturés et aromatiques à l'intérieur de ces deux classes , ceux combinés à l'état naphthénique ou paraffiniques .

-Une alimentation est d'autant réfractaire que son poids moléculaire est faible ,c'est à dire son poids d'ébullition moyen est fait . D'autre part une coupe trop large ou mal fractionnée donne plus de gaz et de coke qu'une coupe étroite ; enfin , plus la teneur en aromatiques est élevée, plus l'alimentation est réfractaire , plus elle donne du gas oil ,de residu et de coke.

-Les paraffines sont de qualité variable suivant leur degré d'isomérisation ;elles produisent des gaz et d'essences légères . Les aromatiques peuvent aussi augmenter la tendance à former du coke .

-La production d'essence est augmentée lorsque la teneur en paraffines de la fraction saturée diminue au profit de la teneur en naphthènes.

-Le nombre d'octane de l'essence diminue légèrement lorsque le point d'ébullition augmente.L'essence qui peut être présente dans l'alimentation a une très mauvaise influence sur le nombre d'octane .Une teneur en naphthénique élevée dans la fraction saturée est favorable au nombre d'octane.Le soufre se retrouve concentré dans des fractions très étroites du gas oil recyclé ; une partie est également brûlée avec le coke ou passe dans le gaz, de sorte que les essences du craquage catalytique contiennent moins de 10% de soufre de la quantité existante dans l'alimentation .

contiennent moins de 10% de soufre de la quantité existante dans l'alimentation .

-Un traitement à l'hydrogène de l'alimentation peut aussi réduire les composés métalliques indésirables ; de plus, il peut produire une hydrogénation partielle des aromatiques naphthéniques d'où réduction du coke et augmentation de la quantité d'essence.

Selon la matière première , le rendement en essence varie et le rendement en essence varie au fur et à mesure que la nature paraffineuse est plus lourde .

Le craquage catalytique des fractions très lourdes est beaucoup plus aisé et on obtient effectivement de meilleurs rendements en essence qu'avec des distillats légers. Ce fait est illustré par

Tableau 1 suivant :

coupes matières	coupe distillat (°c)	pourcentage en essence
Naphta	120-220	17 %
Petrole	220-270	25 %
Gasoil	270-300	33 %
Gasoil lourd	300-325	46 %
Distillat paraff	250-280	85 %

Tableau 1: Rendement en essence en fonction de la nature de la charge

b- Temperature :

De l'ordre de 425 à 540 , la température a une action accélératrice sur la vitesse des réactions et la constante K varie avec la température suivant une loi analogue à celle d'ARRHENIUS , mais son influence est moins marquée que dans le craquage thermique ; l'énergie d'activation est de l'ordre de 15000 cal/mole et la vitesse de réaction ne double que tous les 80°C environ contre 15°C pour le craquage thermique.

Une augmentation de température est donc favorable à la conversion, la quantité de gaz augmente ainsi que leur caractère oléfinique, le nombre d'octane de l'essence augmente aussi, légèrement.

Si on élève la température du réacteur, la conversion reste constante, le rendement en essence diminue au bénéfice du rendement en gaz et le rendement en coke diminue.[21]

c-Temps de contact, vitesse spatiale, rapport catalyseur sur huile:

Deux paramètres traduisent ces influences, la vitesse spatiale M/H/M et le rapport catalyseur/huile C/HC.

M/H/M représente le débit pondéral horaire de l'alimentation rapporté au poids du catalyseur dans la zone de réaction. La vitesse spatiale exprimée à partir des volumes est généralement notée V/H/V.

On désigne par C/HC dans une unité à lit mobile ou fluidisé le débit pondéral du catalyseur rapporté au débit pondéral de l'alimentation. Si P est la pression du réacteur, exprimée en Atm, la conversion peut être reliée à la M/H/M par la relation:

$$\frac{C}{100 - C} = \frac{K \cdot P}{M/H/M} \quad (20)$$

Expérimentalement ou théoriquement selon cette relation, pour un M/H/M déterminé, plus le rapport C/HC est élevé, moins le catalyseur reste en contact avec l'alimentation, plus son activité moyenne est élevée. Les paramètres C/HC et M/H/M ont donc des effets inverses sur le craquage.

e-Le catalyseur:

La forme et la dimension du catalyseur, sur un lit fixe ou mobile n'ont que peu d'influence sur la catalyse. Ce qui est important, c'est le nombre de sites actifs présentés par sa surface, c'est à dire son activité. Cette dernière est directement liée à la conversion et dans certains cas, c'est la conversion elle-même, qui sert de mesure à l'activité du catalyseur.

Un catalyseur frais est extrêmement actif; mais la formation de coke obture les centres actifs et son activité décroît rapidement.

D'après les travaux de *M.F. [3] MESSAKJI* au bout de trente minutes de "travail" au contact d'une charge quelconque l'activité du catalyseur peut n'être que le millième de son activité initiale.

L'activité moyenne pendant la phase du cycle du catalyseur est donc fonction de la durée de cette phase.

D'autres part, l'activité du catalyseur régénéré, c'est à dire celui de débarrasser de coke par brulage, est fonction de la quantité de carbone, qu'il contient encore; c'est à dire de la quantité de la régénération, et ceci est important.

L'activité du catalyseur régénéré est toujours nettement plus faible que celle d'un catalyseur frais. On remarque aussi que l'intensité de craquage est élevée non seulement si la quantité du catalyseur rencontrée par Kg d'alimentation est élevée, mais encore si l'activité moyenne est importante.

f-Classification générale de types de réactions et des métaux choisis:

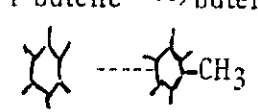
Type de solide	type de réaction	réaction	metaux
metaux de transition	hydrogénation	$N_3 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$	(Fe)
	deshydrogénation	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	(Ni)
	hydrogenolyse	$H_3C \rightarrow H_3C + 3H_2$	(Pt)
	oxydation	$C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2 CH_4$	(Os)
	oxydation	$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$	(Ir)
oxydes de métaux de transition	oxydation (Deer)	$C_2H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2 H_2O$	(Cr ₃ O ₄)
	oxydation (selectivité)	$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$	(Cr ₂ O ₃)
	oxydation (steam)	$n C_4H_{10} + 3/2 O_2 \rightarrow n HC-C(=O)-C(=O)-H + 4H_2O$	(V ₂ O ₅)
	oxydation de	$C_3H_6 + 1/2 O_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3COCH_3$	(SnO ₂ -MoO ₃)
	deshydrogénation	$\varphi-CH_2CH_3 + 1/2 O_2 \rightarrow \varphi-CH=CH_2 + H_2O$	(Fe ₂ O ₃)
	hydrogénation	$C_4H_6 + 2H_2 \rightarrow C_4H_{10}$	(ZnO)
	ammoxydation	$C_3H_6 + 3/2 O_2 \rightarrow CH_2=CHCN + 3H_2O$	(Bi ₂ O ₃) (MoO ₃)
	oxydation-reduction	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	(Fe ₃ O ₄)
	decomposition	$N_2O \rightarrow N_2 + 1/2 O_2$	(NiO)
	Main group oxydes (insulator oxydes)	dehydration	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$
deshydratation		$i-C_3H_7OH \rightarrow C_3H_6 + H_2O$	(V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃)
		1-butene \rightarrow butene isomeres	(SiO ₂ -TiO ₂)
isomérisation			(Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃)
cracking		$\varphi-CH(CH_3)-CH_3 \rightarrow \varphi-C_3H_6$	(S ₂ O ₂ -Al ₂ O ₃)
Acidic Mexid oxides	polymérisation	propylene \rightarrow Dimer(C ₆); Trimer(C ₉)...	(TiO ₂ -ZnO ₂)

Tableau donné par les travaux publiés par IAN.M CABBELL [22]

III-8 LES SUPPORTS CATALYTIQUES

Dans ce qui suit, nous présentons quelques informations concernant deux supports assez bien utilisés en catalyse; il s'agit de la silice et de l'alumine.

Certains solides isolants, oxydes ou mélanges d'oxydes tels que la silice SiO_2 ou l'alumine Al_2O_3 , ont été longtemps utilisées comme supports d'une phase active constituée par un métal ou un oxyde métallique et étaient, à ce titre considérées généralement comme catalytiquement inertes.

En réalité, ces corps se sont avérés présenter d'intéressantes propriétés catalytiques.

Selon SHWAB et Coll, IMELEK et Coll on J.MASSARDIER (5) ont montré par exemple que les solides sont des catalyseurs de la réaction de déshydratation et de déshydrogénation dans la réaction de décomposition de l'acide formique. Les alumines, présentent les mêmes propriétés dans cette réaction. Les silices-alumines, utilisés aussi bien comme catalyseurs de craquage dans l'industrie du pétrole, que comme catalyseurs de déshydratation dans les réactions de décomposition des alcools et de l'acide formique, ce travail éclairci aussi par SASSI (6) la déshydrogénation dans le craquage de l'hexane.

Il faut souligner aussi le rôle important que jouent ces supports dans l'élaboration de catalyseurs bifonctionnels, GERMAIN (2) a écrit à ce sujet que le support constitue donc un agent de modification des catalyseurs au même titre que les promoteurs et qu'il peut être souvent considéré comme promoteur employé à forte dose.

Si les propriétés catalytiques de ces oxydes isolants sont donc bien établies, leur mode d'action n'est cependant pas encore bien connu, néanmoins, on constate qu'il existe toujours à leur surface, comme à l'intérieur des groupes hydroxyles ou même des molécules d'eau. TOPCHIEVA et HIND, MILLS et OBLAD (51) entre autres, signalent qu'une déshydratation complète conditionne le comportement physico-chimique de ces oxydes. Les nombreux travaux relatifs à l'état d'hydratation, aux mécanismes de déshydratation, à l'activité de ces solides, notions étroitement liées, ont eu pour but de mettre en évidence certains groupes fonctionnels superficiels susceptibles d'être

considérés comme centres catalytiquement actifs selon les travaux
faites par C.NACCACHE, J.FRAISSARD, G.L.THOMAS (51).

En ce qui concerne les silices-alumines, d'une façon générale, elles
sont considérées comme des solides acides, mais de nombreuses
controverses sont nées au sujet de la nature et des méthodes de
mesure de cette acidité.

On admet que ces solides présentent deux types de sites acides de
centres acides au sens de LEWIS (accepteurs d'un doublet) et au
sens de BRONSTED (donneurs de protons). Ces types d'acidité sont
liées à la présence simultanée de deux éléments métalliques de valence
différente selon J.MASSARDIER l'acidité protonique serait due au
remplacement isomorphe dans le réseau tridimensionnel de la silice
l'ion Si^{4+} par un ion Al^{3+} . Selon J.MASSARDIER (51) l'ion aluminium
tétra-coordonné, ce qui crée une charge négative en excès, qui peut
être neutralisée par un ion alcalin ou un proton, de plus, pendant la
déshydratation progressive on forme des centres acides de LEWIS.
La somme des acidités de LEWIS et de BRONSTED restant constante.

Au contraire TAMELE, OBLAD et Coll pensent que l'acidité de LEWIS
est associée aux ions aluminium tétra-coordonnés de l'interface

x

Partie

experimentale

Chapitre I:

Préparation des catalyseurs

B1 : Utilisation du
kaolin comme support

I-PREPARATION DES CATALYSEURS SUPPORTES:

I.1-MODE OPERATOIRE

I.1.1-LES SUPPORTS CHOISIS:

- a) La bentonite de MOSTAGANEM issue d'une profondeur de 10m notee MX.
- b) Le kisselghur du grand gisement de TIARET.
- c) Le kaolin du gisement de TAMAZIRT.
- d) Le tuff du gisement de ZEMMOURI.

I.1.2-TRAITEMENTS PRELEMINAIRES DES SUPPORTS:

Nous avons commencés par faire subir aux echantillons un traitement mécanique dont l'opération consiste à faire passer les gros elements dans un concasseur; les morceaux ainsi recuperés sont broyés; puis tamisés et par la suite d'un triage donnant des echantillons de différentes dimensions, les diamètres des grains ainsi recuperés varient de 1 à 3.75 mm.

I.1.3-CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE DES SUPPORTS:

I.1.3.1-Composition chimique de la bentonite:[3]

Element	SiO ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Perre au feu
Comosition(%)	65.2	17.25	2.10		3.10	1.2	2.15	0.60	3.20

I.1.3.2-Composition chimique du kisselghur:[14]

Element	SiO ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	H ₂ O	clorures	Perre au feu
Comosition(%)	77.4	2.69	1.19		1.94	7.85	0.04	0.60	8.20

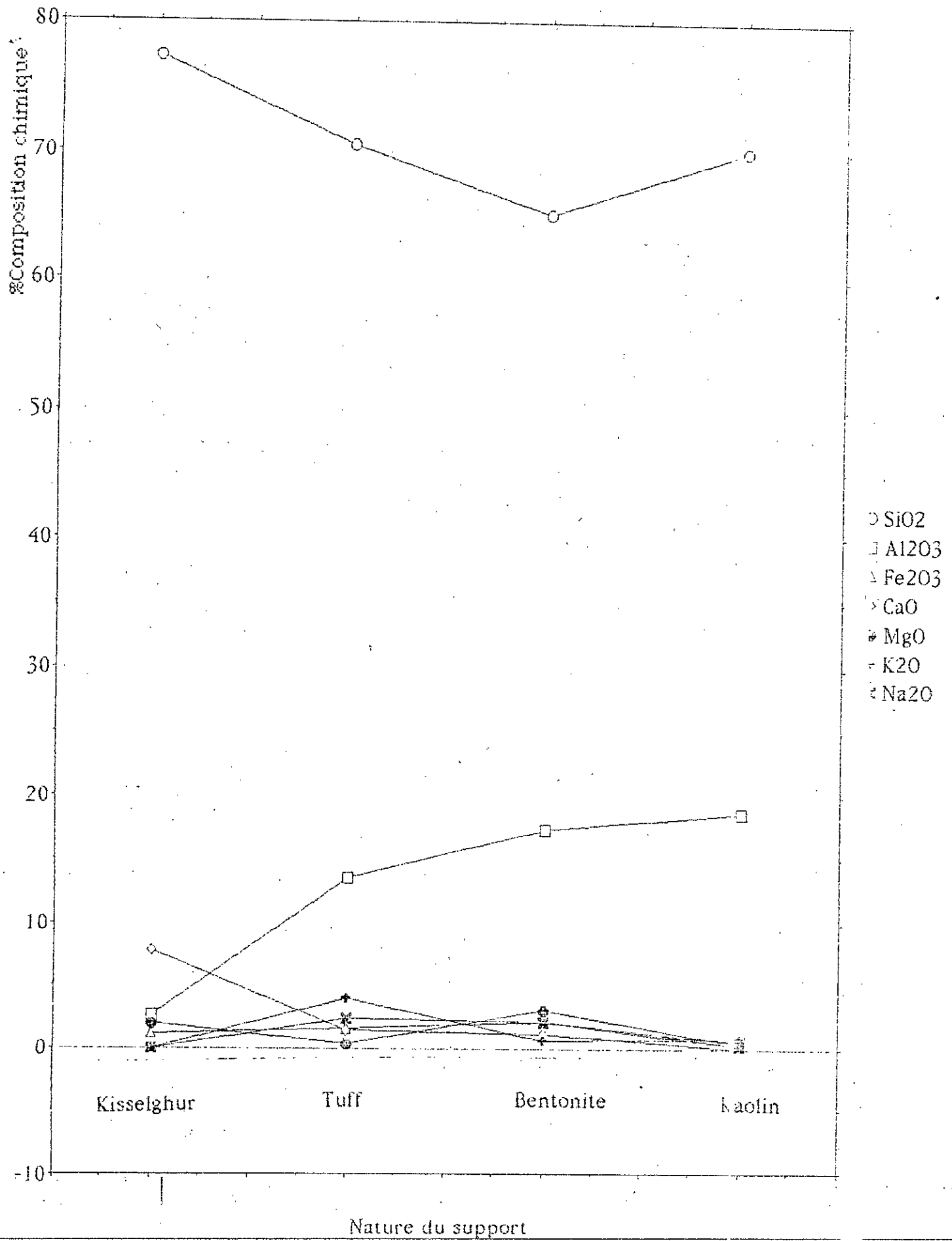
I.1.3.3-Composition chimique du kaolin:[14]

Element	SiO ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O	BaO	P.F.
Comosition(%)	71.1	18.6	0.58	0.37	0.39	0.02	0.22	0.82	0.03	0.04	5.66

I.1.3.4-Composition chimique du tuff:[16]

Element	SiO ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₂	P.F.
Comosition(%)	70.59	13.57	2.10	0.14	0.44	1.41	2.37	3.98	0.04	4.65

Courbe N° 1.1



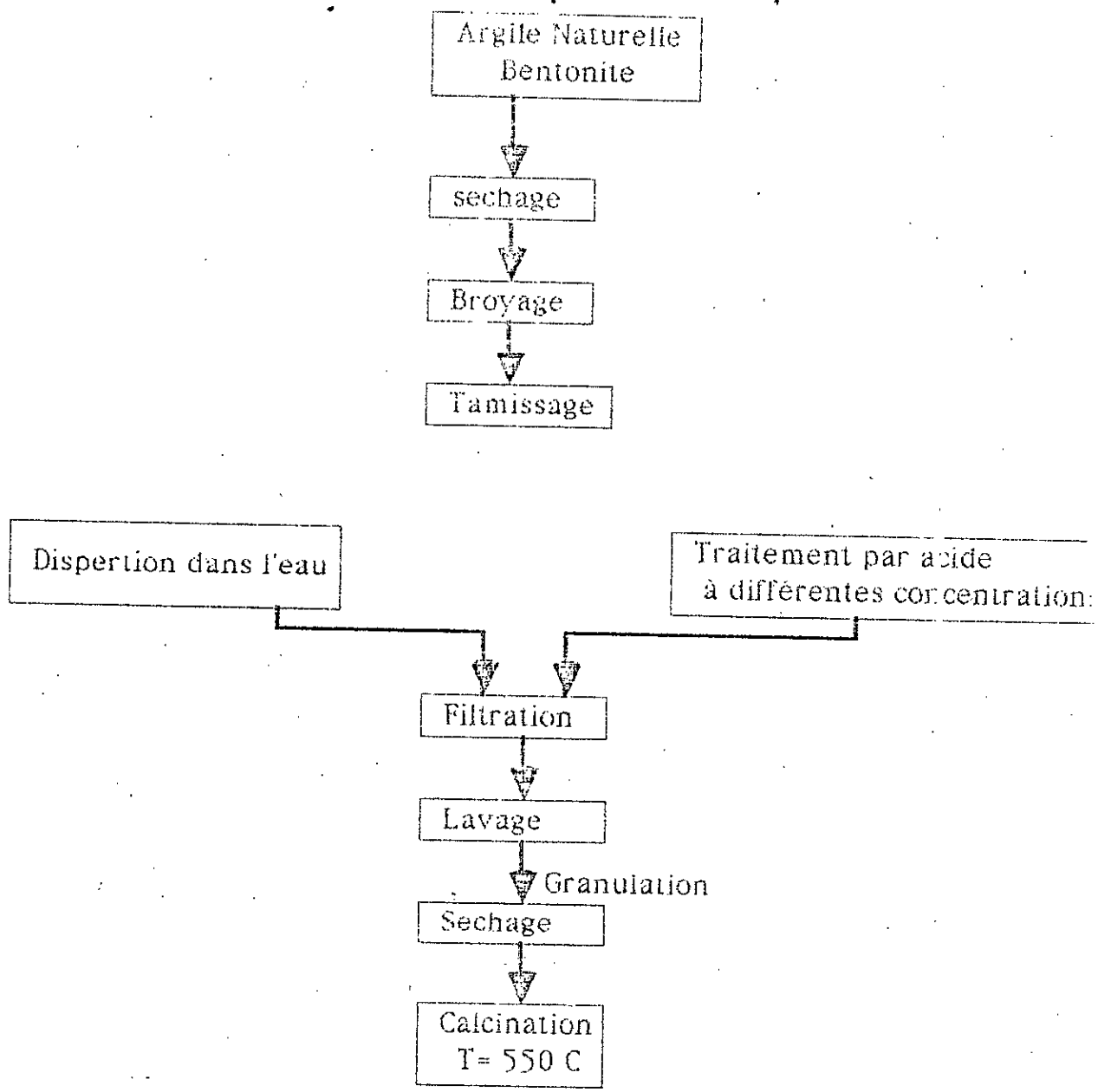


Fig 1 Processus de préparation du catalyseur

I.1.3.5-Comparaison de la composition chimique d'un catalyseur activé par acide et d'un catalyseur non activé:

Bentonite	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	FeO	K ₂ O	P. F.
Catalyseur non activé	65.2	17.25	2.10	1.20	2.15	0.28	0.40	8.09
Catalyseur activé (HCL 20%)	65.5	17.5	3.57	0.14	0.36	0.05	0.52	8.84

Commentaire:

On remarque une diminution du nombre de cations, le cas de calcium, du sodium, du potassium et du fer, c'est à dire:

Ca²⁺ une diminution de 1.06.

Na⁺ une diminution de 1.79.

K⁺ une diminution de 0.08.

Fe²⁺ une diminution de 0.23.

De cela on tire la conclusion sur l'apparition des sites actifs, ce qui explique bien que lors d'une activation acide on favorise la conversion, ce qui confirme les résultats du tableau précédent.

I.1.4-Choix des métaux a supporter:

Les différents métaux utilisés dans ces expériences se présentent sous les formes suivantes:

Le zinc sous forme de nitrate de Zn(NO₃)₂. 6H₂O P_M=297.47 g.

Le cuivre sous forme de nitrate de Cu(NO₃)₂. 3H₂O P_M=241.60 g.

Le fer sous forme de nitrate de Fe(NO₃)₃. H₂O P_M=404 g.

Le nickel sous forme de nitrate de Ni(NO₃)₂. 6H₂O P_M=290.30 g.

La courbe I.1, vérifie la variation du pourcentage d'oxyde pour les différents supports.

I.2-IMPREGNATION ET ANALYSE DU FILTRAT:

I.2.1-Fixation du metal sur un support:

La masse equivalente m en gramme qu'on devrait prendre par rapport au nitrate de ce metal est:

$$m = \frac{\text{quantité désirée} \times M_N}{M_M} \quad (21)$$

Où:

M_N : masse molaire du nitrate.

M_M : masse molaire du metal.

Exemple de calcul:

Si on desire prendre 10 g de Cu de masse molaire 63.54 g à partir d'une substance disponible de nitrate de cuivre de masse molaire 241.60 g la quantité qu'on prend de ce dernier est:

$$m = \frac{10 \times 241.60}{63.65} = 38.0221 \text{ g}$$

*idem
A. M. M. M.*

1.2.2-Preparation du catalyseur à base de cuivre supporté par le kaolin:

1.2.2.1-Methode d'impregnation:

Nous avons 10 g de Cu sous forme de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de masse molaire 241.60 g sur 100 g de kaolin, le tout est mélangé dans un litre d'eau distillée; ce dernier est soumis à une agitation magnétique de 40h, après cela nous avons filtré la solution à l'aide d'un filtre Buchner.

Après filtration et analyse du filtrat la mise en forme du catalyseur a été réalisée par un outil conçu pour cela, en vue d'obtenir des extrudés qui se sont repartis sur la plaque de verre et ont été mis à l'étuve à $T=100^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. Ce catalyseur sera appelé $\text{Ka}^{\text{Cu}}_{10\%}$.

1.2.2.2-Analyse du filtrat:

1.2.2.2.1-Colorométrie:

C'est une méthode d'analyse permettant de déterminer la quantité de Cu qui a été fixée sur le kaolin lors de l'agitation; connaissant la quantité initiale du Cu, on peut déduire par analyse du filtrat (par colorimétrie) la quantité non adsorbée par le support et cela après avoir déterminé la courbe d'étalonnage après dilution.

Exemple de calcul pour tracer la courbe d'étalonnage:

Après avoir pris une quantité de 15.7 g aléatoire de nitrate de cuivre diluée plusieurs fois dans l'eau.

Les résultats sont groupés sur le tableau 1.1.

A. M. M. M.

Volume d'eau dilué(ml)	%Transmission	Concentration en Cu de la solution par calcul(g/cm ³)
20	37.5	0.7868
75	53.5	0.2098
90	58.5	0.1748
105	62.5	0.1499
125	65.5	0.1259
150	72	0.1049
175	74.5	0.090
200	76.5	0.0787
225	77.5	0.070
275	79.5	0.0572
300	82	0.05245
325	83	0.04842
375	84	0.04196
475	87	0.03313
575	90.5	0.02737
675	92.5	0.02333
775	94	0.020305
875	95.5	0.01798
1000	100	0.002

Tableau 1-1 Courbe d'etalonnage.

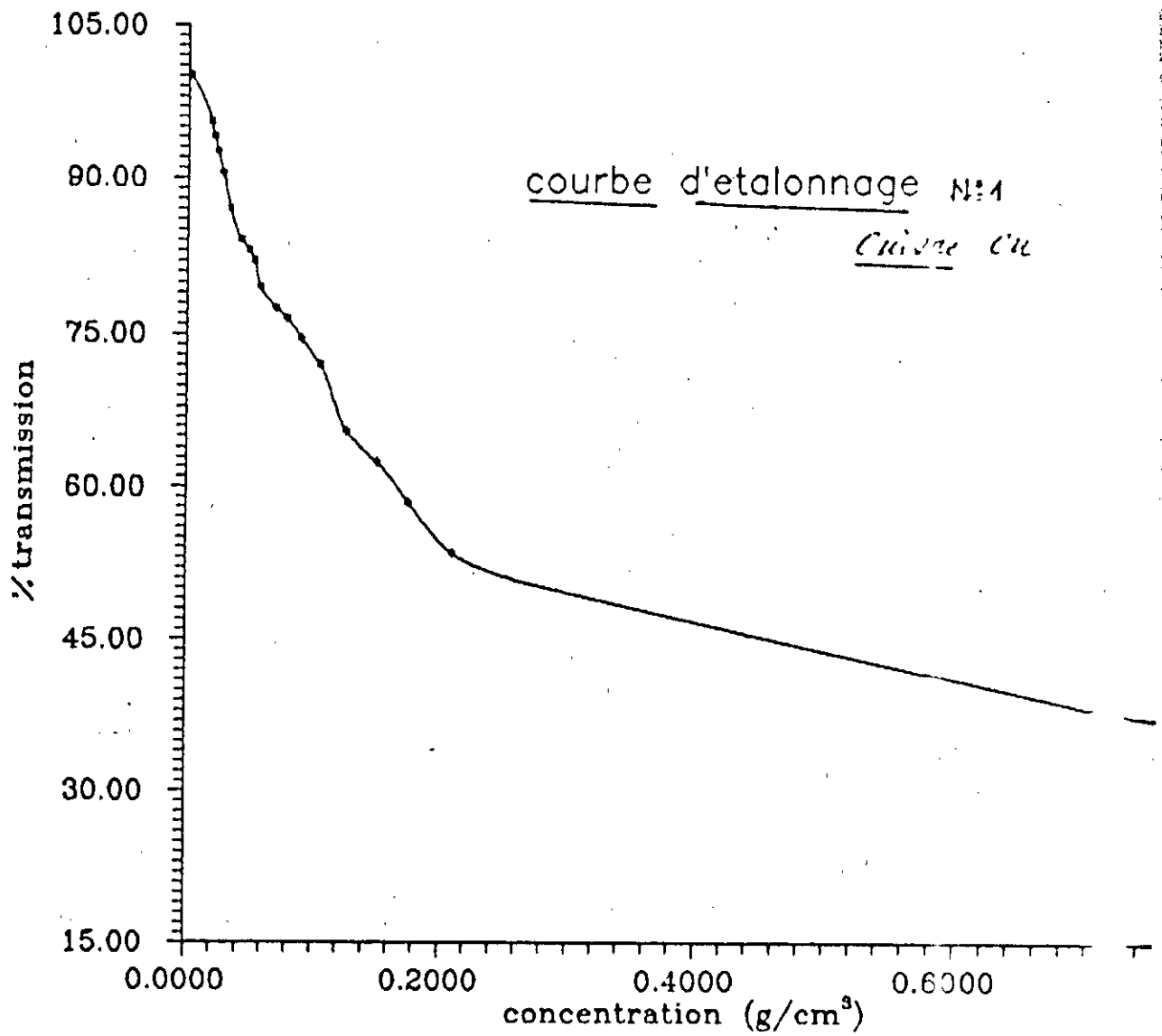
1^o)Après avoir tracer la courbe d'etalonnage %T=F(concent) on commence d'abord par calculer la concentration initiale du cuivre avant d'être en contact avec le support $C_0=38.022/1000$, $C_0=0.03802$ g/cm³.

2^o)On lit la valeur de la concentration finale graphiquement et cela après avoir calculer la transmission du filtrat, par calorimétrie on a trouve 93.5%.

De cette valeur et en se basant sur la courbe d'etalonnage, on déduit la concentration finale $C_f=0.0212$ g/Cm³ c'est donc la quantité de cuivre non fixée sur le support.

La quantité g fixée est $0.03802-0.0212 = 0.01682$ g/cm³.

Le pourcentage du cuivre fixée est $\frac{0.01682 \cdot 100}{0.03802} = 44.23 \%$



I.2.2.2-Mesure de pH:

A l'aide d'un pHmètre électronique nous avons tenté de vérifier la nature du support et cela par analyse du filtrat (tableau I.2)

	10g de Cu dans 100g de kaolin 1/2L d'eau	Analyse du filtrat du mélange dans 1/2L d'eau des 2 solutions 100g kaolin+10g Cu dans 1L d'eau)	
pH	2.80	6.40	4.40
Nature	Acide	acide	Acide

Tableau I-2

I.2.2.3-Verification de la resistance au frittage:

C'est un test qui nous permet de vérifier à quelle température le catalyseur pourra résister; tout en tenant compte de cela pour le choix de la température de chauffe lors du craquage catalytique. Pour cela on a chauffé à l'étuve à différentes températures $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h on a remarqué que le catalyseur n'a pas changé de couleur; c'est ce qui nous laisse travailler donc jusqu'à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

•)Verification du taux de fixation du cuivre sur le kaolin en fonction du temps:(tableau I-3)

Temps (heures)	%trans.	concentration du filtrat(g/cm ³)	quantité de nitrate fixée (g/cm ³)	% de nitrate fixée	% du nitrate fixé/à la masse du kaolin
2	54				
4	55				
6	56.5				
8	58				
24	72.5				
26	74				
28	76.5	0.037	0.00102	2.68	0.52
30	78	0.035	0.00302	7.94	1.44
32	81	0.028	0.01002	26.35	3.65
48	92.5	0.0212	0.00102	44.23	5.81

Tableau 1-3

voir courbe N° 2. La concentration du filtrat est deduite de la courbe d'étalonnage 1.

Exemple de calcul: pour t=48H

La concentration initiale est $C_0 = 0.03802 \text{ g/cm}^3$, à l'aide de la courbe d'étalonnage tracée précédemment on déduit la quantité de nitrate non fixée qui est de 0.0212 g/cm^3 la quantité de nitrate fixée est $C_0 - 0.0212 = 0.01682 \text{ g/cm}^3$.

38,022 g de nitrate -----> correspond à 44.23 %

10.g de cuivre -----> correspond à 11.63 %

Comme on a 10 g de kaolin ; la quantité de cuivre pur rapportée à la masse du kaolin est $=11.63 \times 0.5 = 5.81\%$.

L'allure cinétique de fixation du cuivre est représentée par la courbe I-3

2°) Imprégnation: Préparation du catalyseur à base de kaolin traité au nickel Ni.

La procédure de préparation est analogue à la préparation du catalyseur $K^{Cu}_{10\%}$, ce dernier en le note $K^{Ni}_{10\%}$.

Le pH de ce dernier montre qu'il est de nature acide $pH=3.94$

3°) analyse du filtrat: Fixation du nickel sur le kaolin

Calorimétrie:

Tracé de la courbe d'étalonnage:

Transmission	Concentration du nitrate de nickel
68.5	0.049
69.5	0.043
70.5	0.040
72	0.036
74.5	0.030
76.5	0.027
78.5	0.022
82	0.015
85	0.012
89	0.008
92	0.005
94	0.003
97	0.002

Tableau I-4

La procédure de l'étude de l'adsorption du nitrate de nickel par le kaolin est la même que celle du cuivre; après avoir tracer la courbe d'étalonnage (Tableau I-4) $\%T=f(\text{concentration du nitrate de Ni})$, sachant que l'équivalent de 10 g de Ni est 49.533 g du nitrate apres une agitation de 48 H, suivie d'une filtration, le filtrat ainsi extrait est analysé par calorimétrie, qui donne la quantité de nitrate non fixé par utilisation de la courbe d'étalonnage.

L'allure de la cinétique de fixation du nickel est donné par la courbe

I-5

Etude de l'adsorption du nitrate de nickel par le kaolin en fonction du temps:

Voir tableau I-5 et courbe N° I-5.

Temps (heures)	%trans.	concentration du filtrat (g/cm ³)	quantité de nitrate fixée (g/cm ³)	% de nitrate fixée	% du Ni fixé/à la masse du kaolin
2	70	0.042	0.0075	15.15	1.2
4	72	0.038	0.01153	23.27	2.4
8	74	0.034	0.01553	31.35	3.6
26	90	0.0066	0.0429	86.67	8.5
30	93	0.0043	0.0452	91.25	9.1
32	95	0.0040	0.04553	91.31	9.2
48	98	0.0020	0.04753	95.96	9.8

Tableau I-5.

Exemple de calcul: pour t=48 heures.

La concentration initiale étant $C_0 = 0.04953 \text{ g/cm}^3$.

A l'aide de la courbe d'étalonnage nous en déduisons la quantité de nitrate non fixée et qui est de 0.0020 g/cm^3 .

La quantité de nitrate fixée est = $C_0 - 0.0020 = 0.04753 \text{ g/cm}^3$.

Exemple de calcul de la quantité de nickel fixée rapporté à la masse du kaolin:

Prenons la dernière valeur 9.68

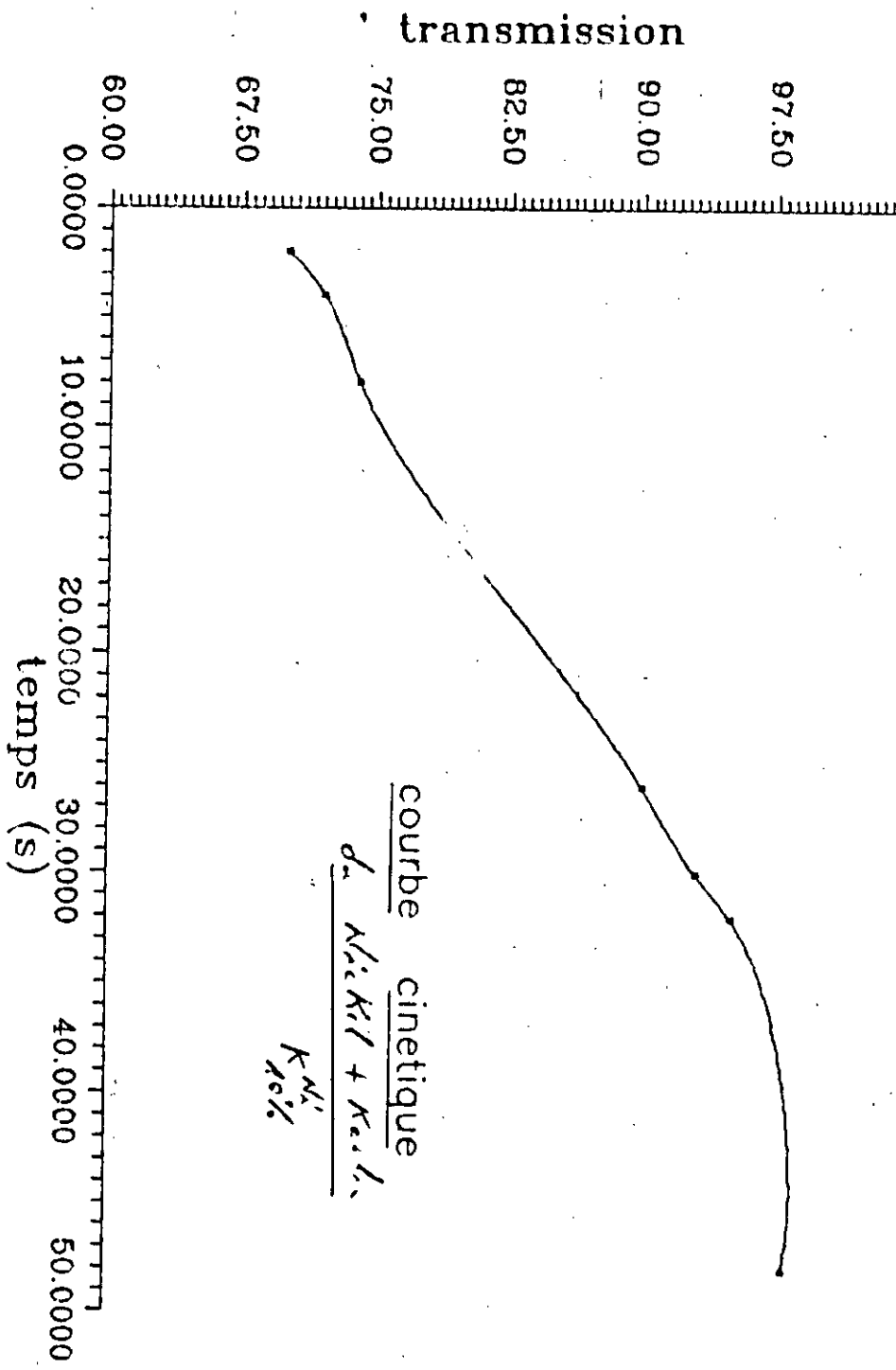
On sait que 47.53 g de nitrate -----> 95.96% fixe

10 g de nickel fixe -----> X=19.37%

Et comme nous avons 10 g de kaolin, mélange à 10 g de nickel, la quantité de nickel pur rapportée à la masse de kaolin est = $19.37 \cdot 0.5 = 9.68\%$

Observations:

D'après les résultats précédents nous remarquons qu'après lavage, la quantité fixée sera inférieure à 5.81% pour le cuivre et à 9.68% pour le nickel.



1.3-CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS UTILISES:

1) Le choix de la nature du metal à supporter et de sa concentration dans la solution:

20 g du metal melangé a 100 g de kaolin; le tout porté à une agitation de 48 H suivie d'une filtration et mise en forme du catalyseur; par exemple pour le catalyseur 100 g kaolin imprégné par 20 g Cu on le note $K^{Cu}_{20\%}$.

Les différents catalyseurs préparés sont comme suit:

$K^{Cu}_{20\%}$ $K^{Cu}_{10\%}$ $K^{Ni}_{20\%}$ $K^{Ni}_{10\%}$ $K^{Fe}_{20\%}$ $K^{Zn}_{20\%}$ $K^{K^{+-}}_{100\%}$ (kaolin non actif).

2) Pour voir l'influence de la concentration du metal dans la solution nous avons pris la valeur 10% et 20%.

3) Activation par acide chlorhydrique:

Pour cela nous avons préparé quatre catalyseurs; à différentes concentration en acide.

Pour voir aussi la desactivation d'un catalyseur par le soufre nous avons préparé un catalyseur activé par l'acide sulfurique H_2SO_4 ; les catalyseurs ainsi préparés sont :

HCL	HCL	HCL	H_2SO_4
K	K	K	K
2%	5%	10%	5%

4) Pour vérifier l'influence de la masse catalytique:

pour ceci nous avons pris deux masses différentes:

la quantité $m=10\text{ g} = 10\text{ cm}^3$

et la quantité $m= 20\text{ cm}^3$.

5) Pour voir l'influence du VVH sur la performance d'un catalyseur

Nous avons choisi VVH=1 VVH=5.

6) Influence de la température de chauffe du réacteur:

Les températures choisies $T=450\text{ }^\circ\text{C}$ $T=600\text{ }^\circ\text{C}$.

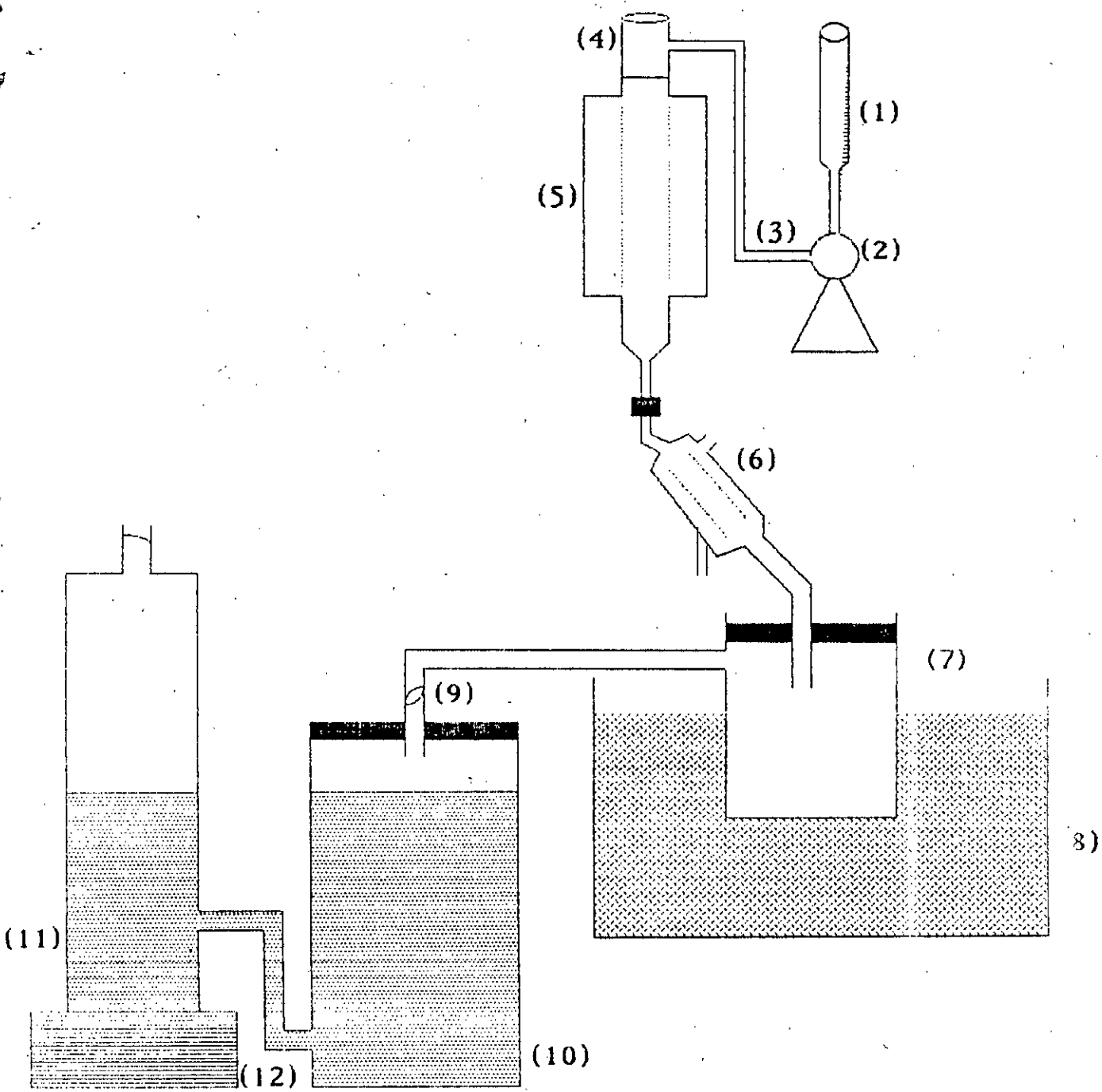
Tout en respectant ces conditions et en utilisant comme charge le gasoil léger; nous nous sommes intéressé à la récupération des vapeurs (gaz) et les échantillons liquides et leurs conversions calculées par la méthode NdPA et analysées par chromatographie CPG.

Chapitre II:

Caractéristiques des charges utilisées

Chapitre III:

Appareillage utilisé



(1) : Burette graduée; (2) : pompe doseuse; (3) : tige métallique; (4) : réacteur tubulaire;
 (5) : four tubulaire; (6) : refroidissant; (7) : flacon de récupération du produit liquide;
 (8) : cristallisateur rempli de glace; (9) : robinet à 2 voies;
 (10) et (11) : vases communicants; (12) : support réglable.

Schéma de l'installation

III.3-ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE

EN PHASE GAZEUSE (C.P.G.)

A/ANALYSE DES GAZ (VAPEURS)

Après chaque test catalytique; la vapeur récupérée par le système de deux flacons est directement analysée en C.P.G selon les conditions ci-dessous:

La colonne utilisée = *DC 200*

Température de la colonne = 50 °C.

Température du détecteur = 300 °C.

Température d'injection = 150 °C.

Les résultats des différents tests sont résumés avec ceux des échantillons liquides sur un même tableau et cela pour pouvoir faire une comparaison par la suite.

B/ANALYSE DES ECHANTILLONS LIQUIDES PAR C.P.G.

Programmation de température

Température initiale = 50 °C.

Température finale = 200 °C.

Température du détecteur = 300 °C.

Température d'injection = 200 °C.

Un résumé concernant l'importance de l'analyse chromatographique et l'utilisation de l'appareil est donné en partie annexe.

C/ANALYSE DES ETALONS LIQUIDES:

Nous avons injecté un mélange d'étalons de C5 au C19 et cela pour pouvoir déterminer les différents temps de rétention des constituants; après interprétation du chromatogramme N°1 résumés sur le tableau III 1

De même que pour les autres échantillons liquides récupérés lors de différents tests; les résultats sont résumés sur les tableaux qui suivent.

DETERMINATION DE LA CONVERSION:

Nous avons défini la conversion comme étant la différence de pourcentage total des constituants entre le produit de craquage noté Cf% et ceux de la charge initiale avant d'être craquée noté Ci%.

$$\% \text{Conversion} = \text{Cf}\% - \text{Ci}\%$$

Exemple de calcul:

En consultant le chromatogramme N°1 (voir annexe), nous avons tiré les temps de rétention TR (mn) des différents constituants C7, C8, jusqu'à C19 regroupés dans le tableau III-1, même conditions que ci-dessus.

Temps de retention Tr (mn)	Constituants
1.25	C8
1.40	C9
1.65	C10
1.76	C11
2.43	C12
3.67	C13
8.78	C14
12.97	C15
17.78	C16
22.83	C17
27.87	C18
32.92	C19
42.25	C20

Tableau III-1

Nous faisons de même pour la charge initiale; en se basant sur le temps de rétention ci-dessus nous déduisons la composition de chacun de ces constituants et le total de ces derniers donne la conversion initiale %.

ANALYSE DE LA CHARGE INITIALE NON CRAQUEE (gasoil leger)

Temps de retention (mn)	Constituant	Ci%
1.40	C ₉	14.55
1.65	C ₁₀	1.755
1.76	C ₁₁	1.195
2.43	C ₁₂	1.548
3.67	C ₁₃	1.465
8.78	C ₁₄	3.827
12.97	C ₁₅	1.055
17.78	C ₁₆	0.209
22.83	C ₁₇	0.059
27.87	C ₁₈	0.597
32.92	C ₁₉	0.008
42.25	C ₂₀	0.389
	Ci%	26.65%

Tableau III-2

Pour déduire la valeur Ci% conversion du produit de craquage, nous procédons de la même façon que ci-dessous et la différence nous donne la conversion en pourcent.

Exemple: détermination de la conversion du produit de craquage thermique à T = 600 °C.

T_R (mn)	Constituant	Ci% (initial)	Cf% (final)	Cf%-Ci%
1.40	C ₉	14.55	52.966	38.41
1.65	C ₁₀	1.755	1.505	0.25
1.76	C ₁₁	1.195	8.328	7.133
2.43	C ₁₂	1.548	1.691	0.143
3.67	C ₁₃	1.465	4.198	2.733
8.78	C ₁₄	3.827	1.817	2.01
12.97	C ₁₅	1.055	1.28	0.225
17.78	C ₁₆	0.209	0.242	0.033
22.83	C ₁₇	0.059	0.172	0.113
27.87	C ₁₈	0.597	0.104	0.493
32.92	C ₁₉	0.008	0.027	0.019
42.25	C ₂₀	0.389	0.154	0.235
		Ci%=26.65%	Cf%=72.48	
		conversion = 45.83%		

Tableau III-3

Determination de la conversion du produit de craquage catalytique en utilisant comme produit de craquage du gasoil léger en présence du kaolin non actif noté K_{100%}, quantité = 20 cc, T = 450 °C, VVH = 5 (tableau III-4).

T_R (mn)	Constituant	$C_i\%$	$C_f\%$ (produit de craquage catalytique)	Conversion $C_i\% - C_f\%$
1.40	C_9	14.55	36.035	21.48
1.65	C_{10}	1.755	1.919	0.264
1.76	C_{11}	1.195	9.921	8.726
2.43	C_{12}	1.548	2.196	0.648
3.67	C_{13}	1.465	6.114	4.649
8.78	C_{14}	3.827	2.224	1.603
12.97	C_{15}	1.055	0.114	0.941
17.78	C_{16}	0.209	0.317	0.108
22.83	C_{17}	0.059	0.034	0.025
27.87	C_{18}	0.597	0.209	0.388
32.92	C_{19}	0.008	0.058	0.05
42.25	C_{20}	0.389	0.349	0.04
		$C_i\% = 26.65\%$	$C_f\% = 59.49\%$	
		conversion = $59.49 - 26.65 = 45.83\%$		

Tableau III-4

Pour les différentes analyses; les différents échantillons récupérés sont analysés en chromatographie; la conversion pour tous les cas est calculée comme précédemment.

Chapitre IV

Analyse des échantillons

V-ANALYSE DES ECHANTILLONS: . .

V.1-COMPARAISON ENTRE LA CHARGE INITIALE ET LES DEUX PRODUITS DE CRAQUAGE THERMIQUE ET CATALYT QUE:

En utilisant pour ce dernier comme catalyseur le kaolin non active,
charge utilisée le gasoil léger.

Craquage à T = 450 °C VVH = 5 quantité = 20 cc

Test	%C _A	%C _N	%C _P	Conversion liquide
Charge initiale	13.58	55.48	30.94	26.65
Produit de craquage thermique T=600 °C	20.05	25.52	54.42	45.83
Produit de craquage catalytique	30.93		71.25	49.40

Tableau V-1

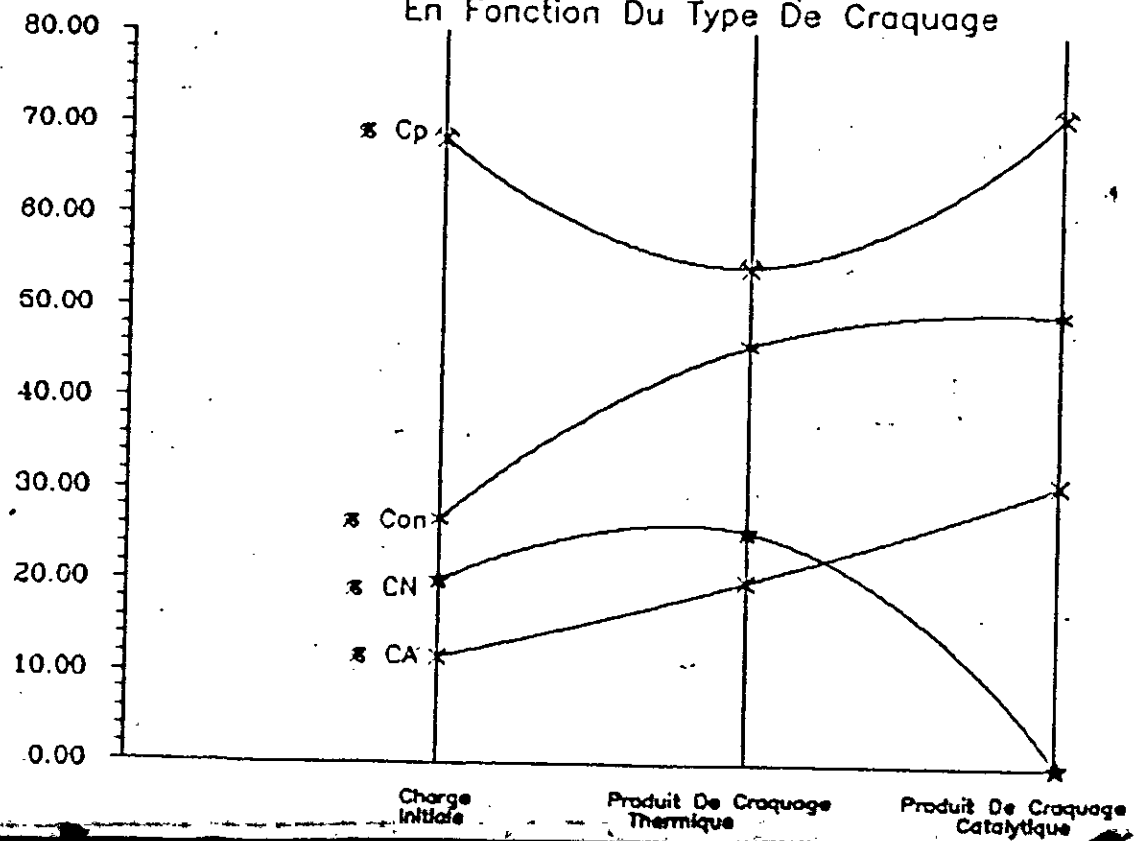
V.2-CHOIX DU MEILLEUR METAL A DEPOSER SUR LE KAO LIN:

Pour cela nous avons pris 100 g de kaolin imprégné par 20 g de métal
parmi les métaux que nous avons; le fer (Fe), le zinc (Zn), le nickel (Ni) et le
cuivre (Cu), nous les notons successivement:

Fe	Cu	Zn	Ni
K	K	K	K
20%	20%	20%	20%

Nous avons pris une quantité de 20 cc, craquage à T = 450 °C, VVH-5,
les résultats sont regroupés dans le tableau V-2 :

Courbe N:06: Variation De La Composition
En Fonction Du Type De Craquage



catalyseur	%CA	%CN	%CP	conversion liquide	conversion gazeuse
kaolin	23.18	12.20	64.62	53.14	37.01
Fe					
K		82.56	39.96	0.88	33.75
20%					
Zn					
K	4.82	40.46	54.72	3.407	43.32
20%					
Ni					
K	6.86	30.42	62.72	42.72	7.92
20%					
Cu					
K	0.75	32.45	66.80	3.414	45.93
20%					

Tableau V-2

V.3-CHOIX DE LA MASSE CATALYTIQUE:

A/Résultats par C.P.G:

Pour ce test nous avons pris deux quantité 20 cm³ et 10 cm³ en prenant comme chargé le gasoil léger, craquées à T = 450 °C et une VVH=5, les débits pour les deux masses successivement 100 cm³/H et 50 cm³/H, les résultats donnés par C.P.G sont regroupés au tableau V-3:

catalyseur	quantité=20 cm ³		quantité=10 cm ³	
	conversion liquide	conversion gaz	conversion liquide	conversion gaz
Zn K 20%	3.407%	18.46%	40.59%	43.32%
kaolin	33.14%	29.97%	35.71%	19.51%
Cu K 20%	3.414%	29.60%	5.073%	11.09%
Fe K 20%	0.88%	12.52%	51.024%	33.75%
Ni K 20%	42.72%		33.23%	14.10%

Tableau V-3

B/Résultats donnés par ndPA:

catalyseur	quantité=20 cm ³			quantité=10 cm ³		
	%C _A	%C _N	%C _P	%C _A	%C _N	%C _P
kaolin	13.69	19.70	6.61	23.18	12.20	64.32
Zn K 20%	8.24	19.43	52.32	4.83	40.46	54.72
Cu K 20%	3.53	31.99	64.67	0.75	32.45	66.80
Fe K 20%	0.61	41.09	58.50		82.56	39.96
Ni K 20%	12.84	25.48	61.67	6.86	30.42	61.72

Tableau V-4

V - CHOIX DE LA MEILLEURE CONCENTRATION DU METAL

Pour ce test nous avons le catalyseur prepare par le kaolin impregne par un metal 10% de concentration compare a celui impregne par un metal de concentration 20% dans un melange kaolin + metal.

Charge utilisee pour ce test le gasoil leger craque a T=450 °C, VVH-5, quantite prise 20 cm³.

catalyseur	$\%C_A$	$\%C_B$	$\%P$	conversion liquide	conversion g iz
K	0.75	32.45	66.80	3.414	34.94
K	1.2	44.86	83.95	9.603	22.72
K	6.6	30.42	62.72	42.72	7.92
K		36.52	84.21	27.37	7.92

Tableau V-5

V-5-CHOIX DE LA TEMPERATURE DE CHAUFFE DU REACTEUR:

Selon le travail (ret 5) et (ret 3), il ressort que plus la temperature augmente plus la conversion est meilleure. Selon les travaux de plusieurs chercheurs dans ce domaine, il s'est montre que l'ordre de 425 a 540 °C, la temperature a une action acceleratrice sur la vitesse des reactions; la raison qui nous a laisser choisir deux temperatures a savoir T=450 °C et T=600 °C pour une charge VVH-5 une quantite de 20 cm³.

A/Résultats de l'analyse C.P.G:

catalyseur	T = 450 °C		T = 600 °C	
	conversion liquide	conversion gaz	conversion liquide	conversion gaz
Cu K 10%	27.37%	7.23%	45.63%	11.98%
kaolin non actif	33.14%	37.01%	49.40%	14.35%

Tableau V-6

B/Résultats ndPA:

catalyseur	T = 450 °C			T = 600 °C		
	%C _A	%C _N	%C _P	%C _A	%C _N	%C _P
Cu K 10%	1.2	44.85	53.93	74.32		91.02
kaolin non actif	23.18	12.20	64.62	30.93	2.89	71.75

Tableau V-7

V.6-INFLUENCE DU CHOIX DE LA VVH SUR LA CONVERSION:

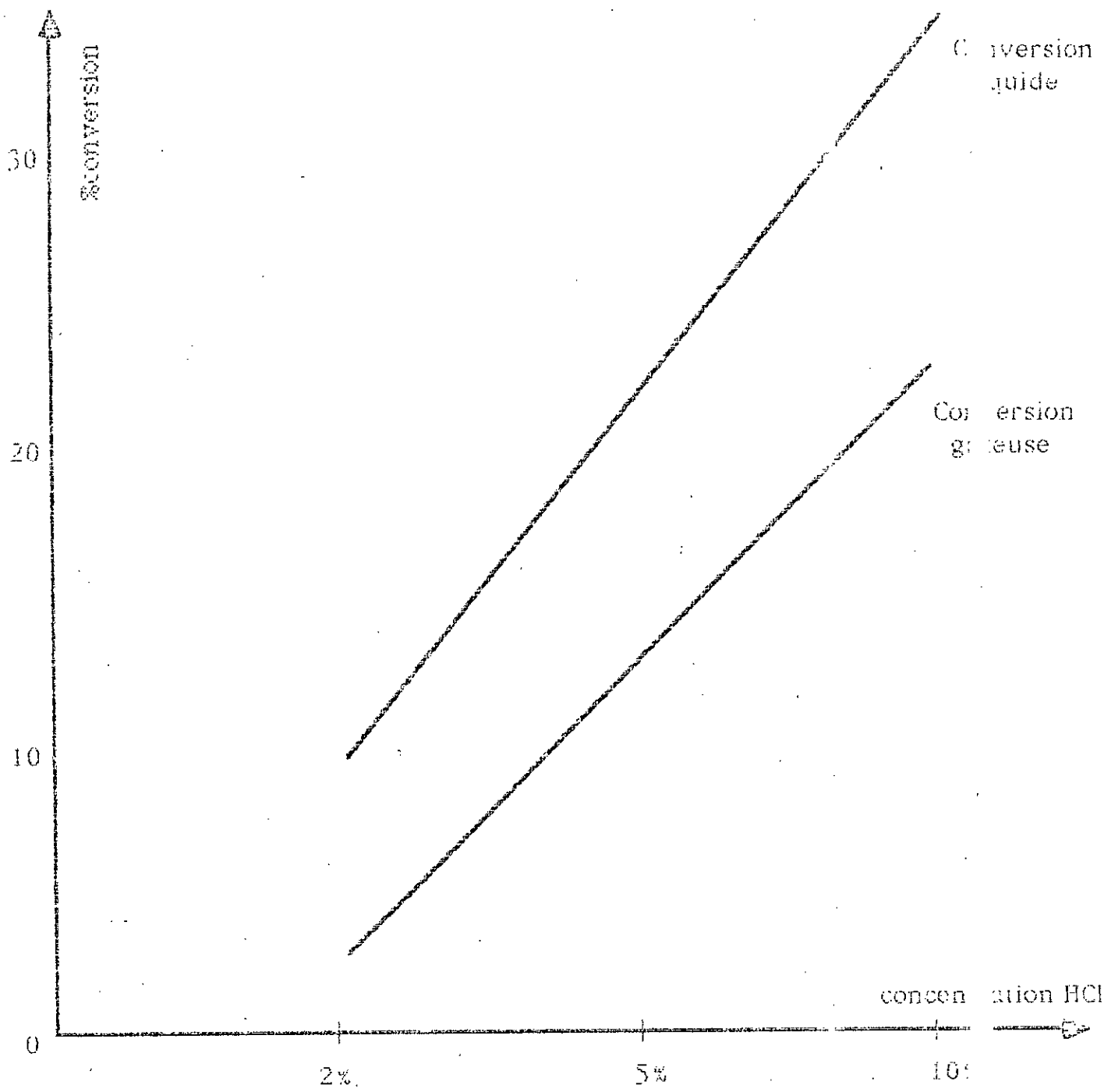
Le débit horaire de l'alimentation rapporté au volume du catalyseur est exprimé par la notation VVH.

Compte tenu des différents travaux qui montrent que la conversion est meilleure pour des valeurs faibles de VVH, nous avons limité notre choix à deux températures uniquement pour confirmer cela pour un même catalyseur et une même quantité de 10 cm³, nous avons utilisé la charge gazoil-léger craqué à T = 450 °C.

Résultats donnés par ndPA et par C.P.G.

caralyseur	%C _A	%C _N	%C _D	conversion liquide	conversion gaz.
HCL					
K	17.33	11.27	71.40	10.11	2.519
2%					
HCL					
K	0.25	42.96	56.77	36.43	40.52
5%					
HCL					
K	9.54	20.57	79.43	17.29	23.25
10%					
HCL					
K	25	81.87	43.58	37.88	15.45
5%					
quantite 20 cc					

Tableau V-10



Courbe N° 8 Composition = f (%HCL)

IV-B-MATRICE DES RESULTATS

Catalyseur	Conditions	n	PA	d	%CA	%CN	CP
Produit de craquage	VH-5 T=600 C	1.4730	66	0.8416	20	25.5	54.5
Charge		1.4691	78	0.8387	11.70	20.02	58.28
Cu	qite=20 cc VH-5 T=450 C	1.4701	88	0.8615	0.75	32.4	66.8
Zn	qite=20 cc VH-5 T=450 C	1.4720	70	0.8691	4.82	40.4	54.7
Ni	qite=20 cc VH-5 T=450 C	1.4690	79	0.8521	6.86	30.4	52.72
Fe	qite=20 cc VH-5 T=450 C	1.4750	81	0.9265	neg	82	59.96
Kaolin inactif	qite=20 cc VH-5 T=450 C	1.4750	70	0.8367	23.18	42.2	54.62
HCL	qite=10 cc VH-5 T=450 C	1.4710	80	0.8336	17.33	11.27	71.40
HCL	qite=10 cc VH-5 T=450 C	1.4680	78	0.8646	0.26	42.9	56.77
K	qite=10 cc VH-5 T=450 C	1.4691	84	0.8433	9.54	20.57	79.48
Kaolin inactif	qite=20 cc VH-5 T=450 C	1.4670	77	0.8345	3.69	19.7	56.10
Zn	qite=10 cc VH-5 T=450 C	1.4661	67	0.8508	8.24	39.43	52.32

Catalyseur	Conditions	n	PA	d	%CA	%CN	CP
Cu K 20%	qtité=10 cc VVH=5 T= 450 C	1.4680	83	0.8543	3.53	31.99	4.47
Ni K 20%	qtité=10 cc VVH=5 T= 450 C	1.4675	73	0.8401	12.84	25.84	1.67
Fe K 20%	qtité=10 cc VVH=5 T= 450 C	1.4709	80	0.8689	0.61	41.09	8.30
Kaolin inactif	qtité=20 cc VVH=5 T= 600 C	1.4750	70	0.8996	30	neg	1.25
Cu K 10%	qtité=20 cc VVH=5 T= 600 C	1.5650	82	0.91877	74.3	neg	1.62
Cu K 40%	qtité=10 cc VVH=3 T= 450.C	1.4740	76	0.8779	1.2	44.86	3.93
Ni K 10%	qtité=10 cc VVH=5 T= 450 C	1.4680	74	0.9115	neg	84.2	3.32
Cu K 10%	qtité=10 cc VVH=5 T= 450 C	1.4713	78	0.8687	1.76	41.21	7.03

ANALYSE DES GAZ PAR C.P.G.

1/CHOIX DU METAL MEILLEUR A SUPPORTER:

VVH = 5 , quantité = 10 cc, T = 450 °C.

T_R (mn)	$K^{Cu}_{20\%}$	$K^{Ni}_{20\%}$	$K^K_{100\%}$	$K^{Fe}_{20\%}$	$K^{Zn}_{20\%}$
5.27	26.32	85.89	14.727	16.71	25.855
6.40	26.62	6.18	20.33	24.60	9.484
7.01	15.096	3.22	12.59	15.43	21.33
8.65	7.238	4.70	16.28	3.33	15.634
10.10	19.855	0	17.50	24.27	22.77
16.20	3.858	0	3.231	6.158	4.923

Tableau V-11

2/INFLUENCE DE LA QUANTITE DU METAL:

Pour cela nous avons choisis deux quantites differentes 10 cm³ et 20 cm³ pour deux catalyseurs differents T = 450 °C VVH = 5.

T_R (mn)	kaolin		$K^{Cu}_{10\%}$	
	10 cc	20 cc	10 cc	20 cc
5.27	14.717	11.145	26.32	17.692
6.40	20.337	16.096	27.62	13.69
8.85	16.28	6.31	7.238	10.70
16.20	2.317	23.66	3.858	18.90

Tableau V-12

3/INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU METAL A SUPPORTER:

Pour cela nous avons pris la concentration 10% et la concentration 20% en se basant sur la meme VVH = 5, T = 450 °C, quantité = 10 cc.

T_R (mn)	$K_{10\%}^{Cu}$	$K_{20\%}^{Cu}$
5.27	21.167	26.32
6.40	14.574	27.62
7.01	9.261	15.096
10.10	13.46	19.855

Tableau V-13

4/INFLUENCE DE LA TEMPERATURE:

En prenant une quantité de 20 cc. VVH = 5 pour un même catalyseur $K_{10\%}^{Cu}$ à deux températures différentes $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

T_R (mn)	$T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$
5.27	26.32	31.98
8.55	7.23	11.98
10.10	19.855	

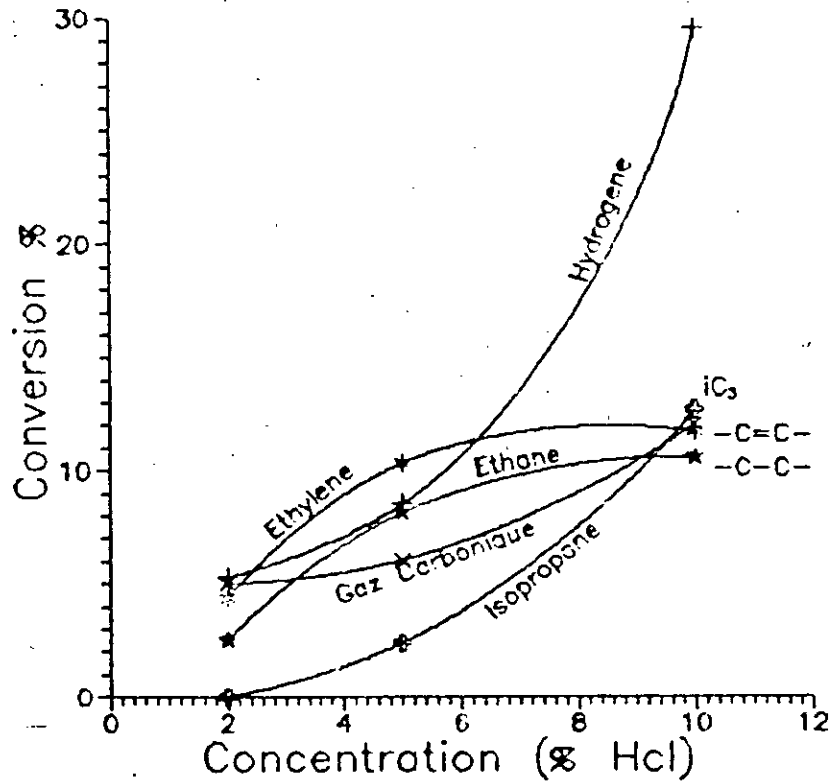
Tableau V-14

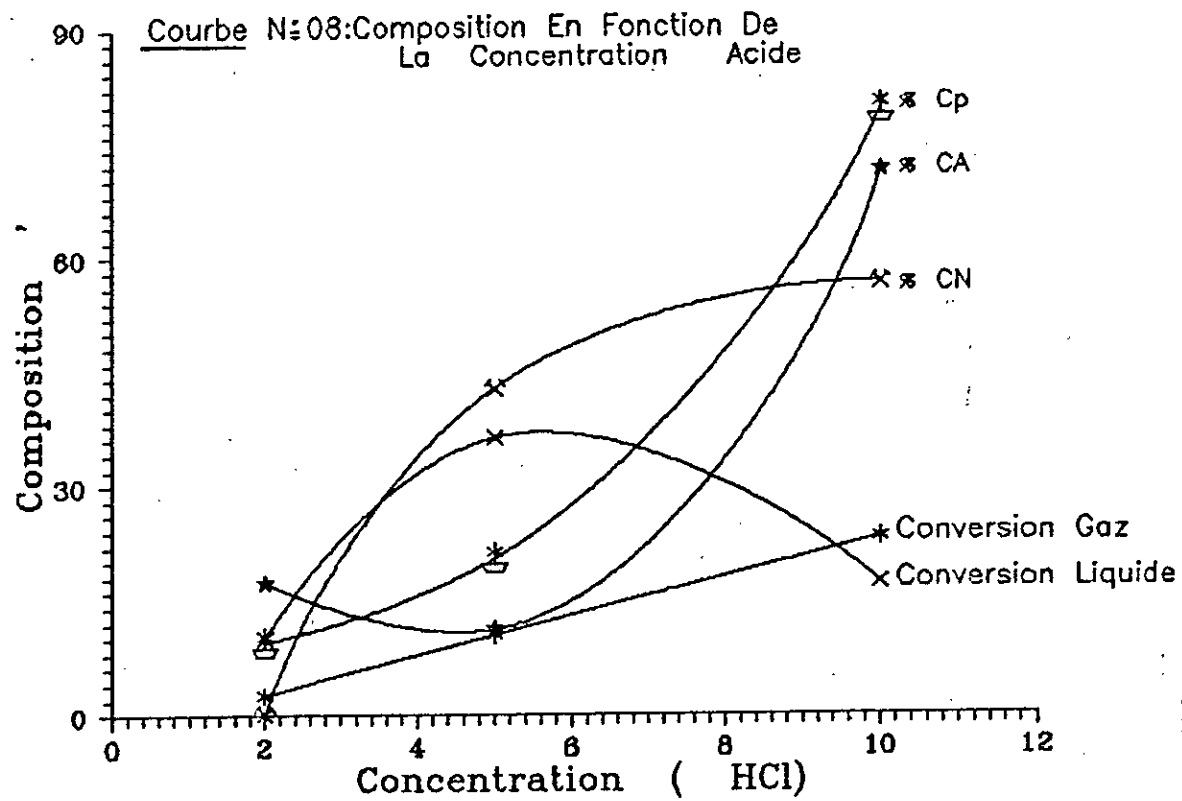
5/INFLUENCE DE L'ACIDITE:

TR (mn)	$k_{2\%}$	$K_{5\%}$	$K_{10\%}$
5.27	5.26	8.523	29.53
6.40	5.00	6.034	12.033
7.01	4.36	10.32	11.71
8.57	2.519	8.13	10.59
10.10	0	2.39	12.69

Tableau V-15

Courbe N 07: Conversion Gazeuse en Fonction De La Concentration Acide





Commentaire des résultats:

Pour ce qui concerne la comparaison entre la charge initiale et le produit de craquage thermique et catalytique: que ce soit par la méthode ndPA ou CPG les deux expliquent clairement la différence remarquable entre le pourcentage d'essence amélioré lors d'un craquage catalytique: cette conversion qui n'est que de 48,83% lors d'un craquage thermique; alors qu'elle est de 49,40% en craquage catalytique.

Pour le choix du métal à supporter d'après les résultats C-G (voir tableau 1-6) le meilleur catalyseur semble être celui du Nickel où la production des paraffines atteint 62,72%

Quant à l'influence du lit catalytique, la conversion augmente relativement avec ceci plus la quantité du catalyseur est importante; plus la conversion est meilleure jusqu'à la formation du coke qui est un poison pour un catalyseur, remarque faite lors de l'utilisation du Fe; Zn comme agents activants, la production des gaz type olefinique augmente avec ceci.

Quant à la température, elle a un effet accélérateur sur la vitesse de réaction, pour le craquage catalytique, une augmentation de température a pour effet d'augmenter la proportion des gaz et de diminuer le pourcentage en essence, tout en augmentant son indice d'octane.

CONCLUSION:

Ce travail que nous avons entrepris avait pour but d'étudier les performances de catalyseurs à base de métaux de transition à savoir le Ni, Cu, Fe et le Zn supportés par du kaolin Algérien, dans les réactions de cracking catalytique en utilisant comme charge le gasoil léger. L'influence des paramètres de réaction: nature du métal imprégné, la température, la vitesse spatiale, a été mesurée par diverses méthodes d'analyses: chromatographie en phase gazeuse -spectromètre de masse - essais pétroliers normalisés, méthode ndPA ...

L'opération nous a permis d'étudier un point important concernant les catalyseurs de craquage tel que la fonction acide qui est proportionnelle à l'activité du catalyseur, ce qui nous a été confirmé par expérience: les résultats obtenus montrent:

- L'augmentation de la conversion avec le temps de contact.
- L'augmentation de la production des légers avec la température.
- L'accentuation de la tendance Naphténique des produits obtenus par craquage catalytique aux températures élevées et à faible vitesse spatiale.

À travers tous les essais la meilleure conversion semble être celle des catalyseurs du Cuivre et du Nickel activés auparavant par l'acide chlorhydrique.

B2: Utilisation de la
bentonite comme support

I-ETUDE DU CRACKING DU GASOIL EN UTILISANT LA BENTONITE COMME CATALYSEUR:

I.1-PREPARATION DES CATALYSEURS A BASE DE BENTONITE:

Le catalyseur est préparé en prenant un rapport de masse entre le support et le métal égale à l'unité.

Par exemple pour le catalyseur à base de bentonite supporté par le cuivre nous avons pris 10 g de cuivre ajouté à 10 g de bentonite, le tout est soumis à une agitation de 40 h après filtration et mise en forme d'extrudés. Même mode de préparation pour le nickel.

I.2-CARACTERISTIQUES DE LA CHARGE:

Densité = 0.827

Couleur : jaune-pâle.

n - 1.4677

Point d'aniline = 96 °C.

Point de congélation : - 38 °C.

Distillation ASTM:

PI - 174 °C; PF (93% V) - 370 °C

<u>Volume (ml)</u>	<u>Température (°C)</u>
5	194
10	204
15	222
20	232
25	240
30	248
40	262
50	278
60	295
65	302
70	312
75	320
80	332
85	340
90	362
95	368
93-100	368

I.3-CARACTERISTIQUES DES PRODUITS:

I.3.1-CARACTERISTIQUES DES PRODUITS LIQUIDES:

Elles sont résumés dans les tableaux N^o 1 et N^o 2 .

Commentaires:

Pour une VVH donné, le pourcentage d'aromatique augmente et celui des naphthènes diminue, il y'a donc déshydrogénation des naphthènes.

Pour une valeur de température fixée, un accroissement du temps de contact favorise la formation des aromatiques.

La meilleure manipulation avec comme catalyseur le cuivre est celle réalisée à 600 °C et pour une VVH = 1.

Par comparaison de cette manipulation avec celles faites dans les mêmes conditions (T = 600 °C, VVH=1), la meilleure expérience semble celle faite avec le cuivre car le temps d'aromatiques formé est le plus élevé alors que la charge est essentiellement paraffiniques.

Quant à l'expérience faite avec la bentonite ordinaire comme catalyseur, elle est loin d'être la meilleure vu que le pourcentage d'aromatiques formé est bien inférieur à ceux obtenus avec les catalyseurs cuivre et nickel.

I.3.2-CARACTERISTIQUES DES PRODUITS GAZEUX:

Elles figurent dans les tableaux N^o 2 et 4.

Il y'a en moyenne 6 gaz par expérience dont 5 (178, 193, 243, 273, 380) se retrouvent dans les différentes expériences, ce qui suggère la formation préférentielle de ces produits.

1ere manipulation	2eme manipulation	3eme manipulation
Catalyseur: cuivre	Catalyseur: nickel	Catalyseur: bentonite ordinaire
Temperature=600 °C	Temperature=600 °C	Temperature=600 °C
V V H = 1	V V H = 1	V V H = 1
marron	marron fonce	marron fonce
densite=0.768	densite=0.792	densite=0.758
m(charge)=18.813g	m(charge)=16.554g	m(charge)=5.2676g
m(produit)=7.90g	m(produit)=8.7370g	m(produit)=2.0209g
%perte = 58%	%perte = 47.2%	%perte = 61.63%
m(coke)=1.4743g	m(coke)=0.7823g	m(coke)=0.0114g
%coke = 7.8%	%coke = 4.7%	%coke = 0.22%
n=1.4436	n=1.4517	n=1.4347
Point d'aniline=72 °C	Point d'aniline=66 °C	Point d'aniline=74 °C
Point de cong.=8 °C	Point de cong.= -6 °C	Point de cong.=5 °C
%CA = 20.3%	%CA = 21.4%	%CA = 17%
%CN = 5.8%	%CN = 12.9%	%CN = 7.8%
%CP = 73.9%	%CP = 65.7%	%CP = 75.2%

Tableau N° 3 (cracking du nC₁₆) hexadecane

1ere manipulation	2eme manipulation	3eme manipulation
Catalyseur: cuivre	Catalyseur: nickel	Catalyseur: bentonite ordinaire
Temperature=600 °C	Temperature=600 °C	Temperature=600 °C
V V H = 1	V V H = 1	V V H = 1
Vol. des gaz=4600cm ³	Vol. des gaz=8500cm ³	Vol. des gaz= cm ³
Temps de retention(s)	Temps de retention(s)	Temps de retention(s)
%	%	%
178		
7.127		
193	193	193
16.196	6.317	12.477
226	226	226
1.384	18.617	12.665
245		
32.275		
273	273	273
16.925	35.599	20.366
	307	307
	15.180	11.592
380		
26.093		
	424	424
	23.837	2.901

Tableau N° 4 (cracking du nC₁₆) hexadecane

1ere manipulation	2eme manipulation	3eme manipulation
Catalyseur: cuivre	Catalyseur: cuivre	Catalyseur: cuivre
Temperature=600 °C	Temperature=500 °C	Temperature=500 °C
V V H = 3	V V H = 3	V V H = 1
noir	noir	noir
densite=0.834	densite=0.832	densite=0.836
m(charge)=28.95305g	m(charge)=29.78028g	m(charge)=26.47136g
m(produit)=24.6773g	m(produit)=28.7186g	m(produit)=22.2734g
%perte = 14.8%	%perte = 3.6%	%perte = 15.9%
m(coke)= 1.0177g	m(coke)= 0.35458g	m(coke)= 0.8201g
%coke = 3.5%	%coke = 1.2 %	%coke = 3.1%
n= 1.4748	n= 1.4637	n= 1.4728
Point d'aniline=91 °C	Point d'aniline=94 °C	Point d'aniline=72 °C
Point de cong.=-48°C	Point de cong.=-40 °C	Point de cong.=-50 °C
%CA = 17.8%	%CA = 6.2%	%CA = 21.7%
%CN = 0.7%	%CN = 14.7%	%CN = 12.2%
%CP = 81.4%	%CP = 79.1%	%CP = 66.1%

Tableau N° 5 (cracking du GOL) *Est. al. Ljn*

1ere manipulation	2eme manipulation	3eme manipulation
Catalyseur: cuivre	Catalyseur: cuivre	Catalyseur: cuivre
Temperature=600 °C	Temperature=500 °C	Temperature=500 °C
V V H = 3	V V H = 3	V V H = 1
Vol. des gaz=3050cm ³	Vol. des gaz=450cm ³	Vol. des gaz=2250cm ³
Temps de rétention(s)	Temps de rétention(s)	Temps de rétention(s)
%	%	%
178	178	178
4.561	36.879	9.067
193	193	193
20.841	14.04	19.415
226	226	226
1.887	14.771	
243	243	243
25.934	12.302	23.803
273	273	273
15.584	9.758	16.257
380	380	380
24.855	12.154	24.81
		614
		6.208
717		
6.025		

Tableau N° 6 (cracking du GOL)

1ere manipulation	2eme manipulation	3eme manipulation
Catalyseur: cuivre	Catalyseur: nickel	Catalyseur: bentonite ordinaire
Temperature=600 °C	Temperature=600 °C	Temperature=600 °C
V V H = 1	V V H = 1	V V H = 1
noir	marron foncé	marron foncé
densite=0.869	densite=0.870	densite=0.879
m(charge)=15.71737g	m(charge)=22.33521g	m(charge)=16.546g
m(produit)=8.2347g	m(produit)=15.6303g	m(produit)=7.115g
%perte = 47.6%	%perte = 30%	%perte = 57%
m(coke)=1.081g	m(coke)=0.8726g	m(coke)=0.6137g
%coke = 6.9%	%coke = 3.9%	%coke = 3.7%
n=1.5018	n=1.4959	n=1.4888
Point d'aniline=54 °C	Point d'aniline=56 °C	Point d'aniline=59.5 °C
Point de cong.=-66 °C	Point de cong.=-64 °C	Point de cong.=-54 °C
%CA = 41.1%	%CA = 33.8%	%CA = 21.8%
%CN = 4.1%	%CN = 13.4%	%CN = 32.4%
%CP = 54.7%	%CP = 52.8%	%CP = 45.8%

Tableau N° 7 (cracking du G.O.L) *Gas oil Lige*

1ere manipulation	2eme manipulation	3eme manipulation
Catalyseur: cuivre	Catalyseur: nickel	Catalyseur: bentonite ordinaire
Temperature=600 °C	Temperature=600 °C	Temperature=600 °C
V V H = 1	V V H = 1	V V H = 1
Vol. des gaz=3850cm ³	Vol. des gaz=5000cm ³	Vol. des gaz=8730cm ³
Temps de retention(s)	Temps de retention(s)	Temps de retention(s)
%	%	%
178	178	178
4.419	18.588	11.332
193	193	193
22.22	18.370	23.80
226		
1.619		
243	243	243
24.680	22.984	26.48
273	273	273
13.896	15.557	17.60
380	380	380
25.259	24.197	18.125
717		
7.722		

Tableau N° 8 (cracking du G.O.L)

Charge hexadecane	Charge alkylbenzène	Charge gasoil	Charge mel-oil
Catalyseur: nickel	Catalyseur: cuivre	Catalyseur: cuivre	Catalyseur: cuivre
Temperature=600°C	Temperature=600°C	Temperature=600°C	Temperature=600°C
V V H = 1	V V H = 1	V V H = 1	V V H = 1
marron foncé	noir	noir	noir
densite=0.792	densite=0.884	densite=0.869	densite=0.911
m(charge)=16.5544g	m(charge)=19.3612g	m(charge)=15.7174g	m(charge)=23.0515g
m(produit)=8.737g	m(produit)=10.2421g	m(produit)=8.2347g	m(produit)=10.087g
% perte = 47%	% perte = 52.9%	% perte = 47.6%	% perte = 56.2%
m(coke)=0.7823g	m(coke)=0.5332g	m(coke)=1.081g	m(coke)=0.8421g
% coke = 4.7%	% coke = 2.6%	% coke = 6.9%	% coke = 3.7%
n=1.4517	n=1.5149	n=1.5018	n=1.5217
Point d'aniline=66°C	Point d'aniline=45°C	Point d'aniline=54°C	Point d'aniline=46°C
Point de cong.=-6°C	Point de cong.=-90°C	Point de cong.=-66°C	Point de cong.=-90°C
%CA = 21.4%	%CA = 50.3%	%CA = 41.1%	%CA = 43.5%
%CN = 12.9%	%CN = 0.7%	%CN = 4.1%	%CN = 6%
%CP = 65.7%	%CP = 49%	%CP = 54.7%	%CP = 46.6%

Tableau N° 9

Charge hexadecane	Charge alkylbenzène	Charge gasoil	Charge mel-oil
Catalyseur: nickel	Catalyseur: cuivre	Catalyseur: cuivre	Catalyseur: cuivre
Temperature=600°C	Temperature=600°C	Temperature=600°C	Temperature=600°C
Vol des gaz=700cm ³	Vol des gaz=3250cm ³	Vol des gaz=2625cm ³	Vol des gaz=8200cm ³
Temps de retention(s) %	Temps de retention(s) %	Temps de retention(s) %	Temps de retention(s) %
	178 12.367	178 14.419	178 1.791
193 6.317	193 20.532	193 22.22	193 27.344
226 18.617		226 1.619	226 1.001
	243 36.108	243 24.680	243 27.797
273 35.599	273 13.016	273 13.896	273 13.695
307 15.180			
		380 25.259	380 23.594
424 23.837	424 14.978		
		717 7.722	

Tableau N° 10

- Analyse du produit obtenu par cracking du gas-oil :

(min)	Constituant	% proba- bilité	%pics	nature
0,593	benzène	78	6,049	aromatique
0,564	décane 2,3,4 triméthyl	28	5,912	paraffine
0,791	toluène	90	9,266	aromatique
0,139	benzène-éthyl	90	6,772	aromatique
0,298	benzène 1,4 - diméthyl	90	4,321	aromatique
0,786	benzène, 1 éthyl, 2 méthyl	91	3,047	aromatique
0,072	benzène 1,2,3 - triméthyl	70	6,020	aromatique
0,547	benzène, 1 propyl	91	1,907	aromatique
0,163	benzène, 2-éthyl, 1,4, diméthyl	68	4,251	aromatique
0,548	naphtalène	87	3,459	aromatique
0,714	naphtalène 2-méthyl	91	5,389	aromatique
0,027	naphtalène, 1 - méthyl	91	3,934	aromatique
0,143	naphtalène, 1-3 diméthyl	94	4,546	aromatique
0,457	naphtalène 1,5 -diméthyl	97	3,980	aromatique
0,525	naphtalène 1,5 -diméthyl	97	3,379	aromatique
0,041	naphtalène 1,4,6 - triméthyl	97	2,204	aromatique
0,056	méthyl ethyl benzène	64	2,086	aromatique
0,252	benzène, méthyl(1-méthylhexyl	30	1,980	aromatique
0,394	octyl - cyclopropane	78	1,917	naphtène
0,674	1,2,3,5 tétraméthyl benzène	74	2,621	aromatique
0,042	(1-méthyl, 2-cyclopropène 1 -yl) benzène	70	2,783	aromatique
0,373	octane 2,4,6 triméthyl	52	1,942	paraffine
0,217	naphtalène 1,2 dihydro-3 méthyl	81	2,255	aromatique
0,883	1 éthyl naphtalène	87	1,876	aromatique
0,830	1,5 diméthyl naphtalène	50	2,278	aromatique
0,366	triméthyl, 1,6,7 naphtalène	97	1,905	aromatique
0,475	hexadécane	89	2,014	paraffine

% naphtène = 1,917

% paraffine = 9,868

% aromatique = 88,215

% conversion = 100 - 9,868 = 90,132 %

En utilisant comme catalyseur, le meilleur donnant de bons résultats précédemment, c'est celui préparé à partir du Cuivre charge utilisée le gas oil craqué à t = 600°C VVH = 1

B3. Utilisation du tuff comme support

I.1-TRAVAUX PRELIMINAIRES:

I.1.1-RECUPERATION DU SUPPORT:

Les silicoaluminates sont les supports les plus utilisés pour l'élaboration des catalyseurs industriels pour le craquage catalytique des fractions pétrolières de point de distillation compris entre 200 et 550°C.

Le support utilisé dans notre étude est un tuff de ZEMMOURI fourni par l'U.R.E.G. sous forme de roches.

Pour cela, nous avons effectué les travaux préliminaires suivant:

* Concassage.

* Mise en poudre :

- Broyage.

- Tammissage.

Trois catégories de tuff poudre ont été obtenues, selon les trois granulométries suivantes:

Catégorie*	Diamètre des grains en (um)
1	-200, +150
2	-150, +63
3	-63

Dans toute notre étude on utilisera la troisième catégorie dont le diamètre n'excède pas 63 um (un broyage fin provoque l'augmentation de la surface de contact du tuff et par conséquent sa capacité adsorptionnelle par échange ionique)[8]. Cette fonction est alors soumise à des opérations d'activations.

I.2-PREPARATION DES CATALYSEURS:

Presséchage du tuff:

Afin d'éliminer l'humidité initiale contenue dans le tuff, un presséchage à 120°C dans l'étuve a été effectué.

I.2.1-IMPREGNATION DU SUPPORT:

Les éléments métalliques sont en général introduits dans le support poreux sous forme d'un seul sel ou d'un complexe organique précurseur mis en solution, le plus souvent dans l'eau.[9]

1.2.1.1-IMPREGNATION DU NICKEL ET DU CUIVRE:

Le nickel et le cuivre ont été introduits respectivement sous forme de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Protocole opératoire:

On a pris M (g) de sel, contenant m (g) de métal auquel, on a ajouté 100 g de tuff (poudre séchée) et 1 litre d'eau distillée, le tout mis dans un erlen sous agitation magnétique pendant 48 heures, la solution est filtrée, lavée. Le filtrat est analysé par colorimétrie afin de déterminer la quantité de métal qui s'est fixée.

La pâte ainsi obtenue est mise sous forme d'extrudé à l'aide d'une seringue.

Les extrudés sont séchés à 120°C et calcinés à 500°C pendant 10 mn.

Impégnation du nickel:

Deux imprégnations pour le nickel ont été effectuées. Les masses prises sont résumées dans le tableau I-1- suivant:

M(g)	m(g)	m(tuff) (g)	V(eau dist) en cc	Notation
50	10	100	1000	T ^{Ni} _{10%}
100	20	100	1000	T ^{Ni} _{20%}

Tableau I-1- Quantités utilisées.

M: masse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

m : masse du nickel contenu dans $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Résultats colorimétriques:

L'analyse colorimétrique du filtrat, faite à l'aide d'un "photoélectrique colorimeter", model F01, OGAWA SEIKI muni d'un filtre de $\lambda_m=660 \text{ um}$.

Etalonnage: fig (1-A)

Conc. (g/l)	20	10	6.67	5	4	3.3	2.86
% T	40.5	57.5	67.5	73	78	81	82

Tableau I-2- Résultats d'étalonnage.

Analyse du filtrat:

Les résultats sont résumés dans le tableau I-3, tirés de la courbe d'étalonnage connaissant la transmittance des filtrats.

ech	Volume du filtrat (l)	% T	pH	conc. de Ni dans le filtrat(g/l)	masse de Ni déposé(g)	Notation
T ^{Ni} _{10%}	0.39	58	5.9	9.8	0.9	T ^{Ni} _{0.9%}
T ^{Ni} _{20%}	2	59	6.1	9.5	1	T ^{Ni} _{1%}

Tableau I-3:- Résultats pour l'imprégnation de Ni

Pour le calcul de Ni déposé, se référer à l'annexe 1.

Impégnation du cuivre:

De la même manière que pour le nickel deux imprégnations au cuivre, ont données les résultats regroupés dans le tableau I-4-:

M(g)	m(g)	m(tuff) (g)	V(eau dist) en cc	Notation
38	10	100	1000	T ^{Cu} _{10%}
76	20	100	1000	T ^{Cu} _{20%}

Tableau I-4- Quantités utilisées.

M: masse de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

m : masse du cuivre contenu dans $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Résultats colorimétrique:

Etalonnage: fig (1-B)

Conc. (g/l)	20	16	13.3	11.4	10	8.9	8
% T	13.5	18.5	23	28	31	33.5	35
Conc. (g/l)	6.7	5.7	5	4	3.3	2.9	2.2
% T	42	45	49	55	60	62	67

Tableau I-5- Résultats d'étalonnage.

Analyse du filtrat:

L'analyse du filtrat a donné les résultats ci-dessous; (filtre utilisé tam = 660 um).

ech	Volume du filtrat (l)	% T	PH	conc. de Cu dans le filtrat(g/l)	masse de Cu déposée(g)	Notation
T ^{Cu} _{10%}	0.94	46	6.5	5.5	4.8	T ^{Cu} _{4.8%}
T ^{Cu} _{20%}	1.8	36	6.7	8	5.6	T ^{Cu} _{5.6%}

Tableau 1-6-: Résultats pour l'imprégnation de Cu.

Pour le calcul de la masse déposée, voir annexe 1.

Activation par l'acide à froid à différentes concentrations: 10%, 5%, 2%

Dans un ballon sont mis en contact 100 g de tuff et 100 ml d'acide chlorhydrique 2%, le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant 24h à température ambiante, on procède ensuite à une opération de lavage, le lavage est effectué à l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorure le maximum possible.

La pâte ainsi obtenue subit alors les opérations d'extrusions, de séchage et de calcination.

De la même manière on procède pour HCL à 5% et 10%.

Les différents pH de départ des solutions HCL 2, 5, 10% sont:

Solution	pH
2%	1.8
5%	1.3
10%	0.4

Pour le tuff: pH (100 g de tuff + 1L d'eau distillée) = 7.6

pH (eau distillée utilisée) = 6.6

Les filtrats obtenus ont pour pH:

Solution	pH
2%	0.75
5%	0.3
10%	0.1

1.2.1.2-INTERPRETATION DES RESULTATS:

A-POUR LES METAUX (Cu, Ni)

Mécanisme d'imprégnation:

Vu la porosité probable du tuff, le support est préalablement remplie avec le solvant de la solution d'imprégnation jusqu'à saturation.

En deuxième lieu, le sel précurseur migre progressivement vers le coeur des grains du support, sous l'action d'une force motrice qui résulte du gradient de concentration entre la solution extragranulaire et le front d'avancement du soluté, tant que le gradient est maintenu, l'imprégnation diffusionnelle continue, ceci conduit à deux types de fixation du métal sur le support:

- *Fixation dans les pores (pénétration).
- *Fixation à la surface (dépôt en surface).

Afin d'éviter les limitations diffusionnelles, la solution est soumise à une agitation.

Le métal en solution se fixe sur la surface du support jusqu'à un taux d'occupation des sites disponible qui est fonction des conditions choisies pour l'imprégnation (pH, concentration, température, ...)

Plusieurs types d'interaction entre support et précurseur peuvent être rencontrés, dans notre cas il s'agit de:

-Formation de liaisons chimiques entre le support et le précurseur métallique avec déplacement de ligand ($[M(H_2O)_y]^{n+}$). La fixation sur la surface se fait par élimination de molécules d'eau de la sphère de complexation.[9]

Interprétation du tableau 1-3- :

Le tableau 1-3- montre que: pour deux masses différentes de sel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ contenant 10 et 20 g de nickel pur imprégnées sur une même masse de support (tuff) donne une masse de nickel sensiblement la même, ceci veut dire qu'on ne peut fixer plus de 1 g de Ni sur 100 g de tuff, car:

- *Temps suffisant d'agitation (48 h).
- *Sel précurseur en excès.
- *Limitations diffusionnelles du soluté.

Donc les deux catalyseurs préparés à base de nickel seront réduits à un seul qui est $TNi_{1\%}$.

Interpretation du tableau I-4:

Dans ce cas, deux quantités différentes de cuivre se sont fixées, cela est dû à la concentration initiale du cuivre qui est plus importante dans le cas de $T^{Cu}_{20\%}$ que $T^{Cu}_{10\%}$.

Pour le cuivre, on choisira le catalyseur noté: $T^{Cu}_{5,6\%}$.

Pourquoi le cuivre se fixe mieux que le nickel:

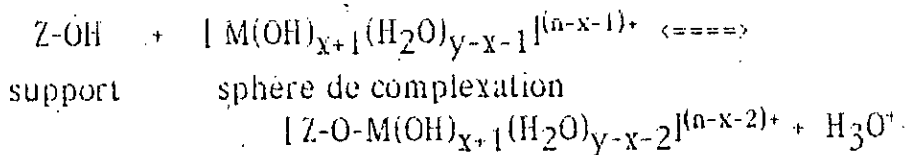
Les résultats obtenus montrent que le cuivre se fixe mieux que le nickel, ceci est dû à:

*La fixation du métal hydraté sur le support s'effectue par déplacement de ligand ($[M(H_2O)_y]^{n+}$) avec départ d'une molécule d'eau formant ainsi la sphère de complexation.

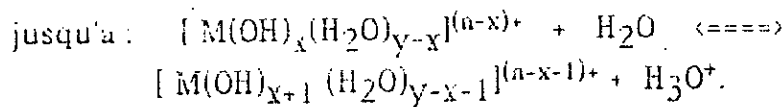
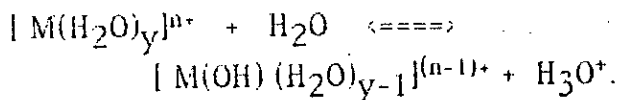
*Il est clair que $[Cu(H_2O)_3]^{++}$ est moins volumineux que le $[Ni(H_2O)_6]^{++}$, ce qui attribue au cuivre hydraté une aptitude de fixation et de diffusion intragranulaire plus importante.

*Pour une même surface on peut fixer plus de cuivre hydraté que de nickel hydraté.

Sphère de complexation:[9]



La sphère de complexation se forme selon l'hydrolyse du cation $[M(H_2O)_y]^{n+}$ suivant la réaction:



1.2.2-ACTIVATION A L'ACIDE:

Ce type d'activation s'effectue par échange ionique. Les échanges naturels tel que le tuff sont constitués d'une charpente porteuse de charges électrique neutralisé par des ions de signe contraire situé à proximité immédiate de sechage.

Dans le cas des aluminosilicates, porteuses de charges négatives dues à l'environnement particulier de l'aluminium, tout comme la silice, au centre d'un tétraèdre de quatre atomes d'oxygènes qui lui apportent quatre charges négatives, alors que lui même ne possède que trois charges positives.

Le tétraèdre (AlO_4) est donc globalement porteur d'une charge négative, répartie sur les atomes d'oxygène et cette charge est neutralisée par la présence de cations divers Na^+ , K^+ , Ca^{++} etc.

Ces cations ne sont pas liés de manière définitive à la charpente, mais peuvent être échangé par d'autres cations.[9]

L'activation acide à froid nous offre une surface spécifique plus importante. En effet ce type d'activation permet de "desengorger" certains pores obturés par des impuretés sans modifier la structure de l'échantillon.[8]

Nous résumons, par le tableau ci-dessous, les catalyseurs préparés et nous signifions leur désignation et notations.

Catalyseur	Désignation	Notation
K ₁	Tuff + 5.6 % Cu	T ^{Cu} _{5.6%}
K' ₁	Tuff + 4.8 % Cu	T ^{Cu} _{4.8%}
K ₂	Tuff + 1 % Ni	T ^{Ni} _{1%}
K' ₂	Tuff + 0.9 % Ni	T ^{Ni} _{0.9%}
K ₃	Tuff activé à froid pour HCl 10%	T ^{HCl} _{10%}
K ₄	Tuff activé à froid pour HCl 5%	T ^{HCl} _{5%}
K ₅	Tuff activé à froid pour HCl 2%	T ^{HCl} _{2%}
K ₆	Tuff + 5.6 % Cu	Tuff

Tableau 1-7: Désignation des différents catalyseurs préparés.

1.3-MATRICE DES CATALYSEURS PREPARES:

Pour les tests catalytique, on a choisi les cinq catalyseurs parmi les huit préparés dont nous résumons les propriétés dans le tableau 1-8.

Catalyseur	Designation	Notation	S.S.(m ² g ⁻¹)	Densité apparente
K ₁	Tuff + 5.6 % Cu	T ^{Cu} _{5.6%}	28	0.651 g/cm ³
K ₂	Tuff + 4.8 % Ni	T ^{Ni} _{1%}	26	0.648 g/cm ³
K ₃	Tuff activé par HCl 10%	T ^{HCl} _{10%}	35	0.609 g/cm ³
K ₄	Tuff activé par HCl 2%	T ^{HCl} _{2%}	33	0.582 g/cm ³
K ₅	Tuff séché à 120°C	Tuff	28	0.632 g/cm ³

Tableau 1-8-: Caracteristiques et notation des catalyseurs utilisés.

La mesure de surface spécifique est effectuée par la B.E.T. en utilisant un appareil de type "Micrometric" à l'U.S.T.H.B.

Remarque:

On a effectué les mesures de surface spécifique avant la calcination des catalyseurs, ce qui explique les faibles valeurs obtenues.

Le T^{HCl}_{10%} donne la surface spécifique la plus élevée, car l'activation par acide concentré (10%) désengorge les pores occupés par les impuretés diverses.

II- CHARGES CHOISIES:

On utilise deux charges:

-Du gasoil léger fourni par la raffinerie d'ALGER dont les caractéristiques seront cités au chapitre IV .

De l'heptane Merck de pureté 96.6% de densité allant de 0.685 à 0.705 entre 4 et 20 °C, d'indice de réfraction 1.388 à 1.395 et de masse moléculaire 100.2 g.

-CHOIX DES CONDITIONS DE TRAVAIL:

II.1 - LA VITESSE SPATIALE OU TEMPS DE CONTACT:

On définit la vitesse spatiale (VVH) comme étant le rapport du débit volumique horaire de l'hydrocarbure par le volume du catalyseur:

$$VVH(h^{-1}) = \frac{\text{débit du liquide (cc/h)}}{\text{volume du catalyseur (cc)}}$$

Dans notre étude, nous maintiendrons la VVH constante égale à:

débit du liquide = 64 cc.h⁻¹.

volume du catalyseur = 31 cc.

D'où:

$$VVH = \frac{64}{31} = 2 \text{ h}^{-1}.$$

$$VVH = 2 \text{ h}^{-1}.$$

II.2 TEMPERATURE:

Afin de voir l'effet de la température, sur la conversion, rendement en essence, % coke et la tendance à la formation des gaz, pour cela trois températures ont été choisies: 400, 500 et 600 °C.

II.3 CATALYSEUR:

Cinq échantillons de catalyseurs ont été sélectionnés, il s'agit de T^{Cu}_{5.6%}, T^{Ni}_{1%}, T^{HCL}_{10%}, T^{HCL}_{2%} et Tuff.

-METHODES D'ANALYSES:

1 -CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG):

0.1 microlitre de produit liquide de craquage est injecté à 300 °C sur un appareil PHILIPS de type "Pye UNICAM 3041" équipé d'une colonne capillaire OV101 en programmation de température de 45 à 200 °C, à raison de 3 °C/mn. La pression du gaz vecteur est de 0.7 bars. Le détecteur est un FID mis à une température de 350 °C.

2 -CPG COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE:

L'analyse qualitative et quantitative ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse HP5890 serie II équipé d'un détecteur de masse HP5971A.

Les conditions opératoires assurant la séparation des produits liquides de craquage et le gasoil sont rassemblées ci-dessous:

Colonne : BP1 (dimethyl siloxane) (OV101).
25 m X 0.22 mm X 0.25 um (épaisseur de film).
Gaz vecteur: helium 12 psi - 0.5 ml/mn.
Four : 45 à 200 °C à raison de 3 °C/mn.
Injecteur : 300 °C.
Détecteur : détecteur de masse HP 5971 A MSD.
Volume injecté: 0.1 ul.

III-CRACKING DE L'HEPTANE:

Vu que la charge étudiée, le gasoil léger contient un pourcentage élevé de paraffines (70%), et la difficulté de visualiser les réactions qui interviennent dans le cracking, on a cherché à utiliser au laboratoire des hydrocarbures qui puissent être représentatif de ces charges complexes.

Parmi ceux-ci, le n-heptane est souvent mentionné comme molécule modèle, sur lequel pourront être étudié les réactions de craquage, isomérisation, aromatisation et cyclisation dans le but d'étudier l'aspect sélectif du catalyseur.

Les études précédentes ont montrées que les produits de craquage de l'heptane sont essentiellement des oléfines ($nC < 7$), des cycliques (cyclo C5, C6,...), des aromatiques (toluène,...).

III.1-CONVERSION POUR L'HEPTANE:

La conversion pour l'heptane est définie comme suit:

$$\text{Conv (en poids)} = \% C7(\text{initial}) - \% C7(\text{finale})$$

III.1 -CRAQUAGE CATALYTIQUE DE L'HEPTANE:

Nº	Catalyseur	T (C)	V (cc) charge	V (cc) liquide	V(L) gaz	m(g) coke	n	d	PA
17	Ni T 1%	400	35	28	0.05	0.8	1.3916	0.6893	80
16		500	30	14	0.15	0.9	1.3966	0.7155	70
18		600	146	2	5.4	1.4	1.4182	0.7195	
22	HCL T 10%	400	24.5	18	0.05	0.8	1.3906	0.695	85
21		500	32	16	0.65	1.1	1.3918	0.684	82
23		600	22	—	2.6	—	—	—	—
20	Cu T 5.6	400	21	13	0.15	0.5	1.3904	0.692	81
19		500	38	8	0.7	0.7	1.3960	0.7037	
25	Tuff	400	22	15	0.1	1.1	1.3910	0.688	84
24		500	18	14	0.5	1.3	1.3924	0.690	78

Tableau heptane I

COMMENTAIRES:

-Le volume du gaz augmente avec la température, de même pour la densité et l'indice réfraction. Ceci est conforme a la théorie.

-Le point d'aniline par contre diminue en fonction de la température, ceci prouve que la température favorise la formation d'aromatique.

Influence de la température, catalyseur sur la conversion:

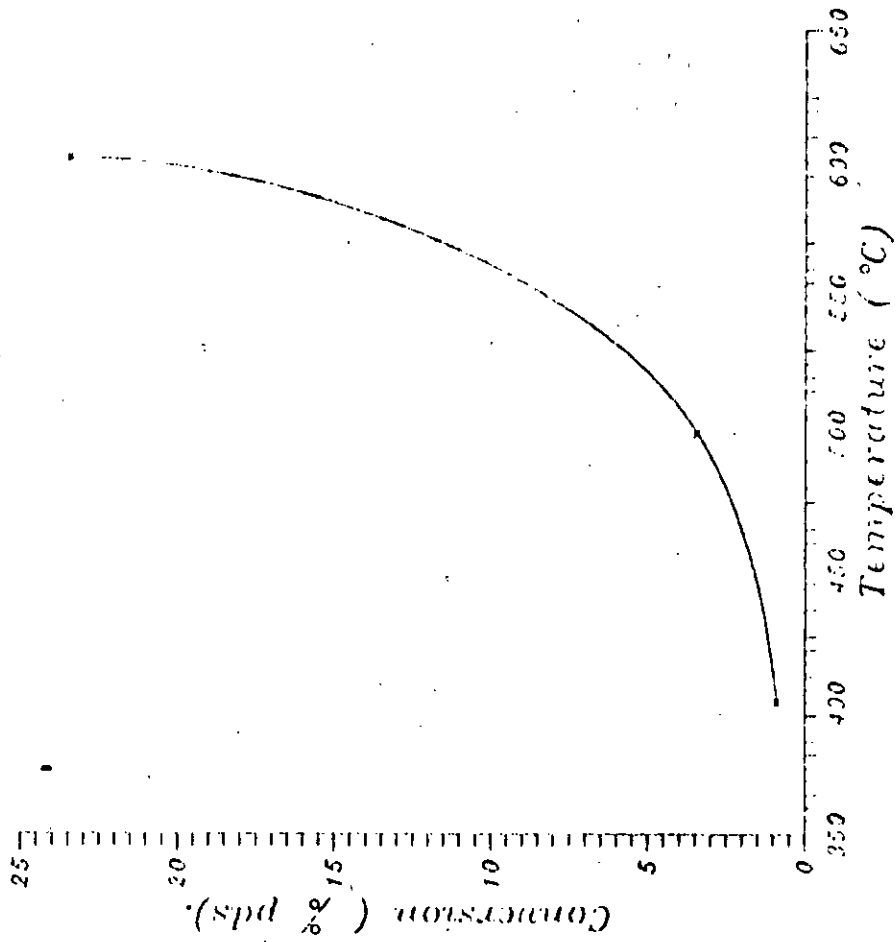
RESULTATS DU CRAQUAGE DE L'HEPTANE

HEPTANE pureté 96.6% en %nC7

Catalyseur	Température	%nC7(final)	%Conversion
Cu T 3.6%	400	94.977	1.62
	500	92.96	3.63
	600	—	—
Ni T 1%	400	95.72	0.88
	500	93.157	3.44
	600	73.104	23.40
Hcl T 10%	400	96.311	0.20
	500	92.205	4.30
Tuff	400	95.702	0.8
	500	94.265	2.33

Tableau heptane II

Fig III-1 Influence de la température sur
la conversion de l'heptane.
I (Ni, 1)



III.2 - INTERPRETATION DU TABLEAU heptane II:

Influence de la température sur la conversion de l'heptane pour les différents catalyseurs:

Les résultats obtenus montrent que la conversion augmente avec la température. Ceci peut s'expliquer par le fait que la température favorise la transformation des réactifs en entités nouvelles, elle exerce donc une influence favorable sur la vitesse des processus chimiques [ce qui est conforme à la loi d'ARRHENIUS: $k = A \exp(-E/R \cdot T)$, avec T: température de la réaction].

Ceci peut s'illustrer, pour le $T^{Ni}_{1\%}$ (voir fig III-1-) à différentes températures (400, 500 et 600 °C) donnent respectivement les conversions: 0.88, 0.44 et 23.49.

A T=500 °C, le $T^{HCl}_{10\%}$ donne la meilleure conversion, suivit par $T^{Cu}_{5.6\%}$, $T^{Ni}_{1\%}$ et en dernier le tuff.

✧ Cela peut s'expliquer par le fait que le $T^{HCl}_{10\%}$ a la surface spécifique la plus élevée en plus de l'activité acide du catalyseur (sites de BRONSTED). Ce qui n'est pas le cas à T=400 °C.

A T=400 °C, le $T^{Cu}_{5.6\%}$ donne la meilleure conversion, ce qui explique l'activité acide agit à haute température qui est 500 °C.

IV.1-RESULTAS EXPERIMENTAUX:

IV.1.1. ANALYSE DE LA CHARGE: GASOIL LEGER DE HASSI-MESSAOUD

Après avoir travaillé avec une molécule modèle le n-heptane, nous avons ensuite utilisé ces catalyseurs pour le cracking du GASOIL, dont les caractéristiques sont les suivantes:

Distillation ASTM de la charge:

PI-180 °C

PF-365 °C

V(cc)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
T (°C)	180	210	230	242	250	256	262	268	274	278	286
V(cc)	55	60	65	70	75	80	85	90	93	95	
T (°C)	290	298	302	310	316	326	338	353	360	363	

Tableau IV-1-: Distillation ASTM de la charge.

La courbe ASTM est donnée à la figure IV.5.1

Point éclair = 73.	Densité = 0.8354.	PA = 80 °C.
Point trouble = -6.	n _d = 1.4664	%CN = 20.02%
Point d'écoulement = -15	PA = 80 °C.	%CP = 68.28%

Tableau IV-2-

Commentaire:

De l'analyse de ses données, plusieurs constatations peuvent être faites: la forme de la courbe de distillation est équilibrée, le point 50% se situe globalement au milieu de la courbe de distillation, un point d'aniline élevé suggère une nature paraffinique, ce que prouve d'ailleurs le pourcentage élevé en paraffine.

IV.1.2 TESTS CATALYTIQUES:

On a effectué quelques tests catalytiques à deux températures 400 et 500 °C avec réacteur à vide et remplis de support inerte.

On note ces tests par:

C1 : reacteur à vide à 400 °C.

C2 : reacteur à vide à 500 °C.

C3 : reacteur avec support inerte à 400 °C.

C4 : reacteur avec support inerte à 500 °C.

*Caractéristiques des produits de craquage à vide avec VVII-2 :

	Charges	C1 Produit à 400 (o C)	C2 Produit à 500 (o C)
T (o C)	-	400	500
d	0.8354	0.8360	0.8334
n	1.4664	1.4670	1.4677
PA	80	79	76

Tableau IV-3--: Caractéristiques des produits de C1 et C2.

*Caractéristiques des produits de craquage avec support inerte VVII-2

	Charges	C3 Produit à 400 (o C)	C4 Produit à 500 (o C)
T (o C)	-	400	500
d	0.8354	0.831	0.824
n	1.4664	1.4664	1.4628
PA	80	79	58

Tableau IV-4--:Caractéristiques des produits de C3 et C4.

IV.3-MATRICE DES RESULTATS:

Les resultats du cracking catalytiques du GASOIL leger sont donnees dans le tableau V-5-

Nº	Catalyseur	T (C)	V (cc) charge	V (cc) liquide	V(L) gaz	m(g) coke	n	d	PA
K1	Cu T 56%	400	40	30	0.48	0.5	1.4711	0.8305	68
		500	22	17	2	0.8	1.4739	0.836	60
		600	47	24	2.17	0.6	1.4732	0.831	50
K2	Ni T 1%	400	20	18	0.15	0.5	1.4673	0.8368	82
		500	25	17	2.55	0.9	1.4638	0.8326	57
		600	37	15	8.5	0.6	1.4962	0.8510	28
K3	HCL T 10%	400	—	—	—	—	—	—	—
		500	20	14	2.5	1.3	1.471	0.8238	57
		600	70	6	4.7	0.6	1.5334	0.8900	07
K4	HCL T 2%	400	—	—	—	—	—	—	—
		500	170	135	14.5	0.94	1.4682	0.826	60
		600	38	15	4	0.96	1.4822	0.8477	50
K5	Tuff	400	22	13	0.15	0.1	1.4666	0.8354	83
		500	26	21.5	2.15	0.2	1.4704	0.688	66
		600	45	22	9.7	0.7	1.5000	0.8530	14

Tableau IV-5-

IV.4- BILAN DE MATIERE POUR LES DIFFERENTS
CRACKING DU GASOIL LEGER.

N°	Catalyse	T(°C)	masse entree (g)	Masse sortie en grammes				Pourcentage massique			
				liquide	gaz	coke	pertes	liquide	gaz	coke	pertes
K1	Cu T 5.6%	400	33.42	24.9	0.72	0.5	7.3	75	2.1	1.5	21.5
		500	18.38	14.2	3	0.8	0.38	77.26	16.32	4.35	20
		600	39.26	19.94	12.75	0.6	5.97	50.79	32.24	1.53	15.3
K2	Ni T 1%	400	16.71	15.06	0.22	0.5	0.93	90.1	1.3	3	5.6
		500	20.87	14.15	3.84	0.9	1.98	67.8	18.4	4.3	9.5
		600	30.91	12.77	12.75	0.6	4.79	41.3	41.2	2	15
K3	HCl T 10%	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		500	16.71	11.53	3.75	1.3	0.13	69	22.4	7.8	0.8
		600	31.75	22.8	25.9	0.61	10.35	38.95	44.3	1.05	17.7
K4	HCl T 2%	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		500	141.95	111.5	21.75	0.94	7.76	78.55	15.32	0.66	5.46
		600	31.75	12.72	6	0.96	12.1	40.1	18.9	3	38
K5	Tuff	400	18.38	15.87	0.23	0.1	2.18	86.3	1.3	0.5	11.9
		500	21.72	17.75	3.22	0.2	0.55	81.7	14.8	0.9	2.5
		600	37.6	18.8	14.6	18.8	0.7	50	38.8	0.7	9.3

Tableau Bilan de matière.

IV.5- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONVERSION.
RENDEMENT EN ESSENCE, % COKE ET %GAZ:

N°	Catalyse	T(C)	Conversion (% poids)	Rd en Essence (% poids)	% Coke (% poids)	Gaz (% poids)
K1	Cu T 5.6%	400	57.76	52.6	1.5	2.1
		500	72.8	56.5	4.35	16.32
		600	55.5	23	1.35	32.48
K2	Ni T 1%	400	50.8	49.5	3	1.3
		500	58.4	39.6	4.3	18.4
		600	66.3	25.1	1.5	2
K3	HCL T 10%	400	49.5	47.8	—	1.7
		500	59.7	37.3	7.8	22.4
		600	69.4	25.1	1.1	41.3
K4	HCL T 2%	400	—	—	—	—
		500	72.73	47.4	0.7	15.32
		600	—	—	—	—
K5	Tuff	400	11.1	9.8	0.5	1.32
		500	56	41.3	0.9	14.8
		600	66.2	27.4	1.7	38.8

Tableau IV-7-

IV.6-DISTILLATION ASTM:

Resultats de la distillation ASTM des produits de craquage catalytique de gasoil à T= 500 °C et VVH-2 pour les quatre catalyseurs T(Cu, 5.6%) T(Ni,1%), T(HCL,2%) et Tuff.

ASTM : K1 : T(Cu, 5.6%)

V(cc)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
T (C)	65	77	90	120	150	172	186	205	220	237
V(cc)	55	60	65	70	75	80	85	90	91	
T (C)	247	255	264	270	278	288	305	326	327	

PI= 48 °C.

PF= 327 °C.

à T= 220 °C on V= 45 cc d= 0.781 Essence (C5-220 °C)

ASTM : K2 : T(Ni, 1%)

V(cc)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
T (C)	60	80	112	130	161	137	217	230	240	245
V(cc)	55	60	65	70	75	80	85	90	91	
T (C)	260	263	270	274	278	294	308	314	316	

PI= 45 °C.

PF= 316 °C.

à T= 220 °C on V= 36 cc d= 0.782

ASTM : K4 : T(HCL, 2%)

V(cc)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
T (C)	111	143	172	190	206	220	237	248	256	265
V(cc)	55	60	65	70	75	80	85	90	92	
T (C)	274	284	292	299	307	311	330	352	350	

PI= 90 °C.

PF= 360 °C.

à T= 220 °C on V= 30 cc d= 0.778

ASTM : K5 : Tuff

V(cc)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
T (C)	105	201	231	241	254	262	270	273	277
V(cc)	50	55	60	65	70	75	80	85	90
T (C)	282	285	288	291	301	313	324	350	364

PI= 74 °C.

PF= 364 °C.

à T= 220 °C on V= 12 cc d= 0.776

IV.7- ANALYSE AU GC/MS DE LA CHARGE DES PRODUITS
ISSUS DU CRACKING CATALYTIQUE

1-Analyse par GC/MS de la charge : Gasoil léger :

Les constituants les plus probables:

Tr(mn)	Constituants	% massique	nombre de carbone et nature	
2.54	Ethyl benzene	0.548	C18	A
4.091	Benzene 1.ethyl.2.methyl	0.965	C9	A
4.360	2.4.6 trimethyl octane	0.689	C11	P
6.655	2.5.dimethyl undecane	1.271	C13	P
9.731	Decane 6 ethyl.2 methyl	2.110	C13	P
10.256	undecane.4.6 dimethyl	0.677	C13	P
12.109	2.methyl naphtalene	1.203	C12	A
12.412	2.6.7.trimethyl decane	0.899	C13	P
12.643	1H indene ethylidene	0.949		N
13.391	Pentadecane	4.333	C15	P
14.092	Cyclohexyl do decane	0.946		N
14.771	Cyclohexane propenyl	0.775	C9	N
15.842	Tetradecane 6.9. dimethyl	0.717	C16	P
16.250	Naphtalene 1.7 dimethyl	0.821	C12	A
16.304	Naphtalene 2.7 dimethyl	0.948	C12	A
16.415	Dodecane 2.6.11 trimethyl	1.776	C15	P
16.774	Naphtalene 2.6 dimethyl	2.216	C12	A
16.898	Naphtalene 2.3 dimethyl	1.477	C12	A
17.323	3.methyl pentadecane	6.989	C16	P
17.499	Naphtalene 1.5 dimethyl	1.135	C12	A
18.851	Cyclopentane 1.ethyl.3 methyl	0.693	C8	N
19.241	Benzene 1.1 methyl	1.128	C7	A
19.369	undecane cyclohexyl	0.418	C17	P
19.820	Dodecane trimethyl 2.7.1	2.429	C15	P
20.063	1.4.5 trimethyl naphtalene	0.736	C13	A
20.133	Naphtalene 2.(methyl, ethyl)	0.607	C13	A
20.956	1.4.6 trimethyl naphtalene	1.325	C13	A
21.153	1.6.7 trimethyl nphthalene	1.310	C13	A
21.277	6 methyl pentadecane	7.916	C16	P
21.713	2.3.6 trimethyl naphtalene	0.866	C13	A
21.840	1.3.6 trimethyl naphtalene	1.029	C13	A
22.365	Trimethyl naphtalene	0.849	C13	A
22.892	Cyclopentane 1.methyl 3.1 methyl ethyl	0.528	C9	N
23.123	Derive du naphtalene	0.642		A

Tri(m)	Constituants	%massique	nombre de carbone et nature	
23.698	3.methyl hexadecane	0.639	C17	P
23.785	Naphtalene 1.2 diethyl	0.637	C14	A
23.929	Derive naphtenique	0.747		N
25.137	Dodecane 2.methyl 6.propyl	6.976	C16	P
26.471	Naphtalene 1.methyl 7 (1.methyl.ethyl)	4.062	C14	A
26.839	Derive paraffinique	0.744		P
26.898	Cyclohexane hexyl	0.575	C12	N
27.036	Naphtalene 1(1.1 dimethyl.ethyl)	2.409	C14	A
28.866	8 methyl heptadecane	6.131	C18	P
32.439	2.6.10.14 tetramethyl hexadecane	5.391	C20	P
32.824	Tetramethyl hexadecane	1.851	C20	P
33.890	Phenanthrene 1.methyl	0.588	C14	A
35.857	5.methyl octadecane	4.018	C19	P
38.403	Phenanthrene 2.3 dimethyl	0.782	C15	A
39.125	Heptadecane 2.6.dimethyl	3.698	C19	P
42.253	Phenanthrene 2.3.5 trimethyl	3.079	C16	A
45.257	10.methyl cosane	2.038	C21	P
48.131	3.methyl cosane	1.688	C21	P
50.884	8.hexyl hexadecane	1.108	C22	P
53.553	3.hexyl hexadecane	0.99	C22	P

2 Analyse au GC/MS des produits du cracking catalytique a T=500 °C et VVH=2.

A/Catalyseur K1 Ti(Cu, 5.6%)

Les constituants les plus probables determines par GC/MS sont:

Tr (min)	Constituants	Formule chimique	% massique	
1.285	Cyclopropane 1.2 dimethyl	C5H10	1.80	N
1.353	1.3 pentadine	C5H10	2.638	O
1.455	1.3 pentadine	C5H10	0.855	O
1.590	Cyclobutane 1.2 diethyl	C8H16	3.331	N
1.669	2.hexane	C6H12	2.271	O
1.724	2.hexane	C6H12	1.461	O
1.859		C6H8	1.775	O
1.984	1.3 benzene diol 2 methyl		4.421	A
2.085	1.3 cyclo pentadine 5.5 dimethyl	C7H10	1.337	O
	1.4 pentadine 2.methyl	C7H12		O
2.342	Cyclopentane 1.1 dimethyl	C7H14	3.356	N
2.472	Cyclopentane	C7H12	1.967	N
2.533	2.hexene.5 methyl	C7H14	0.848	O
2.986	Cyclopentane 4.4 dimethyl	C7H12	1.579	N
3.347	Cyclobutene 2.propenyldine	C7H8	9.078	O
3.555	Cyclohexene 4.methyl	C7H12	0.580	O
3.749	2.octene cyclobutane	C8H16	2.200	O
4.481	1.heptene.6 methyl	C8H16	1.136	O
6.106	Benzene 1.4 dimethyl	C8H16	1.48	A
6.464	Benzene	C6H6	5.77	A
7.367	Benzene 1.2 dimethyl	C8H10	2.149	A
7.976	3.decane.2.methyl	C11H22	1.307	O
10.704	Benzene 1.methyl.ethyl	C9H12	1.123	A
12.318	Benzene 1.ethyl.4.methyl	C9H12	2.854	A
13.634	Benzene 1.2.4 trimethyl	C9H12	1.628	A
21.323	Naphtalene	C10H8	1.550	A
26.8	1.4 methanonaphtalene	C11H10	3.206	A
27.46	1.4.indene.1.ethylidene		1.047	O
28.782	undecane 4.6 dimethyl	C12H22	2.593	P
31.871	Naphtalene 1.3 dimethyl	C12H18	0.899	A
32.497	Naphtalene 1.6 dimethyl	C12H18	3.06	A
32.620	Naphtalene 2.3 dimethyl	C12H18	2.279	A
33.294	Pentadecane 6.methyl	C16H34	5.566	P.
37.557	Pentadecane	C15H32	5.419	P

Tr(mn)	Constituants	formule chimique	τ massique
41.579	Hexadecane	C16H34	4.075 P
45.36	Heptadecane	C17H36	3.45 P
48.98	Hexadecane 3 methyl	C17H36	2.176 P
52.42	Hexadecane 3.methyl	C17H36	1.828 -P

B/Catalyseur K2 Ti(Ni, 1):

Tr(mn)	Constituants	τ massique	nombre de carbone et nature
1.591	Cyclopropane 1.2 dimethyl	1.204	C5 N
2.342	Hexene	1.264	C6 O
1.861	3.hexen.1.yne	1.002	C6 O
1.987	2.4.hexadiyne	1.871	C6 O
2.985	Cyclobutane.2.prop	0.958	C7 O
3.353	Cyclobutene.2.prop	3.673	C7 O
4.157	Cyclo octane 1.4.dimethyl	0.877	C10 N
6.48	1.6.heptadiyne	3.133	C7 O
7.39	Benzene 1.2 dimethyl	1.200	C8 A
12.35	Benzene 1.ethyl.4.methyl	2.424	C9 A
13.655	Naphtalene	1.612	C9 A
15.618	1.decanol.2.ethyl	0.636	C10 A
18.9	Undecane 4.6. dimethyl	1.949	C11 P
23.988	Naphtalene 2. methyl	0.892	C13 P
26.829	1.methanonaphtalene	3.697	C11 A
28.188	Dodecane 2.6.11 trimethyl		
28.788	Naphtalene	2.271	C10 A
31.9	Tridecane	4.477	C13 P
31.887	Naphtalene 1.5.dimethyl	2.609	C12 A
31.977	Naphtalene 1.7.dimethyl	0.636	C12 A
32.503	Naphtalene 1.3.dimethyl	2.361	C12 A
32.641	Naphtalene 1.6.dimethyl	4.503	C12 A
32.641	Naphtalene	2.935	C10 A
33.319	Decane 2.3.5 trimethyl	8.027	C13 P
36.042	Docosane 2.0.23		P
36.784	Naphtalene 1.4.5	0.724	C13 A

Tr (min)	Constituants	formule chimique	% massique	
1.315	1.butyne 3.methyl	C_5H_8	0.640)
1.353	Pyridinethiane	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NOS}$	1.39)
1.587	1.2.4.triazole	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$	0.840)
1.664	2.hexene	C_6H_{12}	1.447)
1.856		C_8H_{12}	1.093	o
1.882	1.3.5 hexatriene	C_6H_8	0.492	o
1.973	2.4 hexadiene	C_6H_{10}	2.284	o
2.337	Cyclopropane 1.1 dimethyl		0.781	N
2.466	1.4 pentadiene 3.3 dimethyl	C_7H_{12}	0.571	C
2.49	2.hexene 2.methyl	C_7H_{14}	0.518	C
2.986	Cyclopentane	C_7H_{10}	1.083	N
3.343	Benzene methyl	C_7H_8	5.448	A
6.469	Benzene ethyl	C_8H_{10}	5.425	A
7.377	Benzene ethyl	C_8H_{10}	2.185	A
10.706	Benzene 1.ethyl.3.methyl	C_9H_{12}	1.467	A
12.318	Benzene 1.3.5 trimethyl	C_9H_{12}	4.154	A
13.637	Benzene 1.ethyl.4.methyl	C_9H_{12}	1.864	A
18.853	Benzene 1.methyl.3.1.ethyl methyl		0.651	A
23.664	Tridecane	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	1.759	P
26.804	Naphtalene 1.methyl	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	2.614	A
26.820	Naphtalene 2.methyl	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	2.269	A
27.48	Naphtalene 1.methyl	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	2.114	A
	Methanonaphtalene 1.methyl	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$		A
28.78	Undecane 3.methyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	3.908	P
31.876	Naphtalene 2.7.dimethyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	1.707	A
32.463	Naphtalene 1.2.dimethyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$	2.391	A
32.50	Naphtalene 1.4 dimethyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$	4.251	A
32.637	Naphtalene 2.6 dimethyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$	3.213	A
	Naphtalene 1.6 dimethyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$		A
	Naphtalene 1.5 dimethyl	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$		A
33.306	Tridecane	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	8.342	P
34.132	Tridecane	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	0.265	P
37.121	Naphtalene 1.methyl ethyl	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$	3.091	A
37.32	Naphtalene 1.5 trimethyl	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$	3.239	A
37.56	Decane 6 ethyl.2 methyl	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	7.042	P
37.902	Naphtalene 1.6.7 trimethyl	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$	2.576	A
38.069	Naphtalene 1.6.7 trimethyl	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$	2.082	A
38.59	Naphtalene	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$	1.969	A
41.51	Hexadecane	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	5.634	P
41.542	Heptadecane	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	2.187	P

COMMENTAIRE:

Après avoir identifié par GC/MS les constituants les plus probables qui constituent la charge, de même ceux qui composent les produits de craquage catalytique du GASOIL, T(Cu, 5.6%) et T(HCL, 10%) à T-500 °C et VVH-2, on a déterminé pour chacun d'eux le pourcentage en aromatiques, naphténiques, paraffiniques et en oléfines.

	Gasoil	Produit K1 T(Cu, 5.6%)	Produit K3 T(HCL, 10%)
%CA	26.362	32.419	52.710
%CN	9.194	12.534	1.864
%CP	64.644	27.104	34.770
%Co	0	26.536	9.275
Somme de composition massique	100	98.593	98.620

Tableau IV-8-

Suite aux résultats du tableau IV-8- on observe une diminution plus importante du pourcentage en paraffine dans le cas du catalyseur à base de cuivre que celui active à l'acide. Ce fait est dû à l'activité craquante des paraffines par le catalyseur bifonctionnel; cuivre plus sites acides du support, qui est plus sévère que celle du Tuff active à l'acide.

L'activité deshydrocyclisante est plus remarquable dans les produits de craquage ayant utilisé le Tuff activé à l'acide que celle du Tuff imprégné par le cuivre. Ceci est dû au fait qu'en plus des sites acides du support qui favorisent l'aromatization des naphènes, la cyclisation des oléfines et l'alkylation, il y a l'activation à l'acide chloridrique qui augmente la surface spécifique du catalyseur de même son acidité; donc il y a tout un milieu favorable à l'aromatization.

Le catalyseur à base de métal (cuivre) donne un pourcentage plus élevé en oléfines que celui activé à l'acide, ceci est dû, à l'activité craquante du catalyseur bifonctionnel plus intense, suivit d'une deshydrogénation des molécules produites sur la surface métallique ceci conduit à une production d'oléfines dont un certain pourcentage a subi une cyclisation pour la production de naphtènes et deshydrocyclisation pour la production d'aromatiques sur les sites acides du support.

VI - INTERPRETATION DES RESULTATS:

I- TESTS CATALYTIQUES:

Cracking à vide (C1, C2): (Voir Tableau V-3-1)

Dans le but de tester l'apport éventuel du métal constituant le réacteur, un test à vide a été réalisé à deux températures.

A 400 °C, nous ne constatons aucun changement, cela est dû probablement à ce fait que la température soit cause.

A 500 °C, une diminution du point d'aniline est constatée, ainsi qu'une élévation de l'indice de réfraction, ce qui peut s'expliquer par un pourcentage aromatiques élevé, une diminution de la densité est aussi constatée, elle serait due au dégagement gazeux; on peut donc affirmer qu'à 500 °C un cracking a été opéré; et qui a permis d'obtenir des structures aromatiques, surtout par vraisemblablement désalkylation.

Cracking avec support inerte (C3, C4): (Voir Tableau V-4-1)

De la même façon deux autres expériences ont été réalisées, à 400 °C nous ne constatons aucun changement dans la charge, il n'y a donc pas eu de cracking.

A 500 °C, une diminution importante du point d'aniline par rapport à celui du gasoil, ainsi que pour la densité, ce que prouve le $\%C_A$ et $\%C_N$ élevés.

Les mêmes conclusions que pour le cracking sans support inerte à tirer; avec une probabilité de déshydrogénation, menant à la production d'oléfines.

2. CALCUL DE LA CONVERSION PAR CPG

La distillation peut être simulée par chromatographie en phase gazeuse pour les hydrocarbures allant jusqu'à 25 atomes de carbone.

La conversion est définie comme suit:

$$\text{Conversion}(\% \text{ poids}) = \frac{\text{Rendement en essence par rapport à la charge}(\% \text{ poids})}{\% \text{ gaz}(\% \text{ poids})}$$

Le rendement en essence par rapport au produit de craquage est calculé par CPG en sommant tous les pourcentage surfaciques des pics correspondants aux corps ayant un temps de rétention inférieur ou égal à celui du nC_{12} .

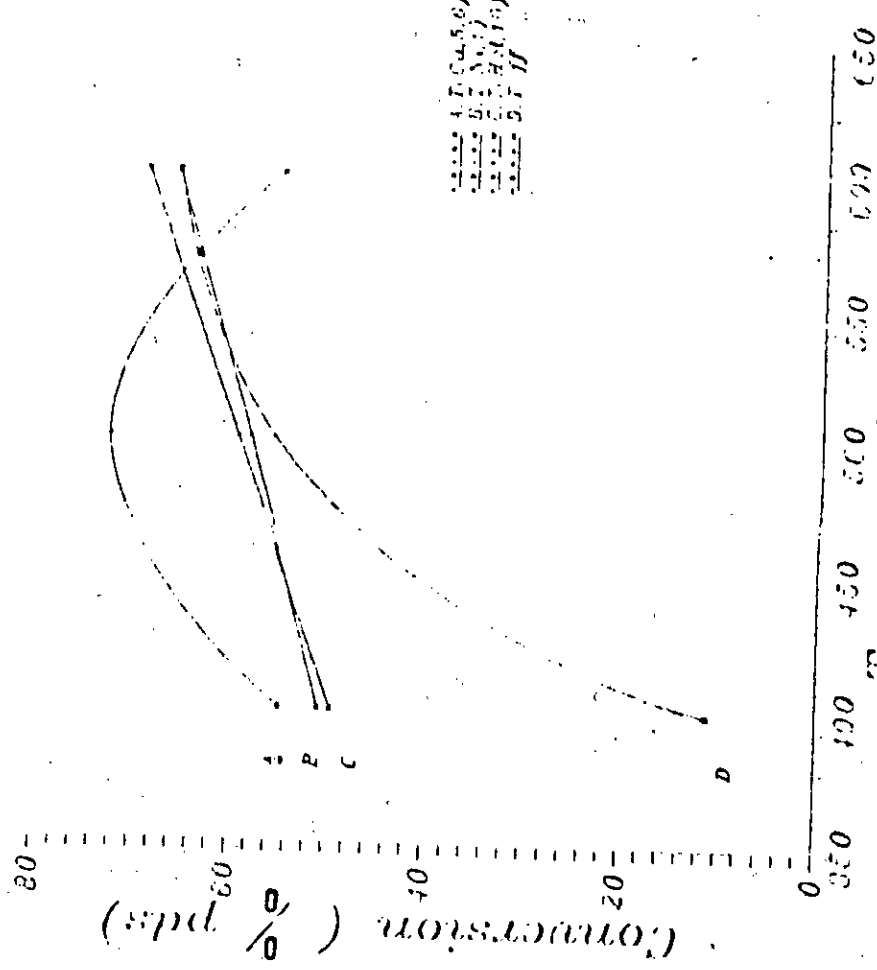


Fig. V-1 Influence de la température sur la conversion

VI.2- Sur le rendement en essence: (Fig. V-2-)

Les courbes A, B, C et D traduisent la variation du rendement en essence en fonction de la température.

Dans l'intervalle de température allant de 400 °C à 450 °C, le rendement en essence augmente avec la température [Fig. V-2-A et Fig. V-2-D], ce qui peut s'expliquer par le fait que la variation du volume gazeux n'est pas significative, ce qui justifie la variation dans le même sens de la conversion et du rendement en essence.

Pour une température comprise entre 460 °C et 600 °C, le produit gazeux augmente au détriment de l'essence, d'où la conversion et le rendement varient en sens inverse.

Les courbes B et C confirment la théorie.

En définitive, le meilleur rendement en essence étant obtenu pour le nickel à basse température ainsi que pour HCL. Pour le cuivre et le Tuff le maximum est au environ de 500 °C, après la diminution s'opère.

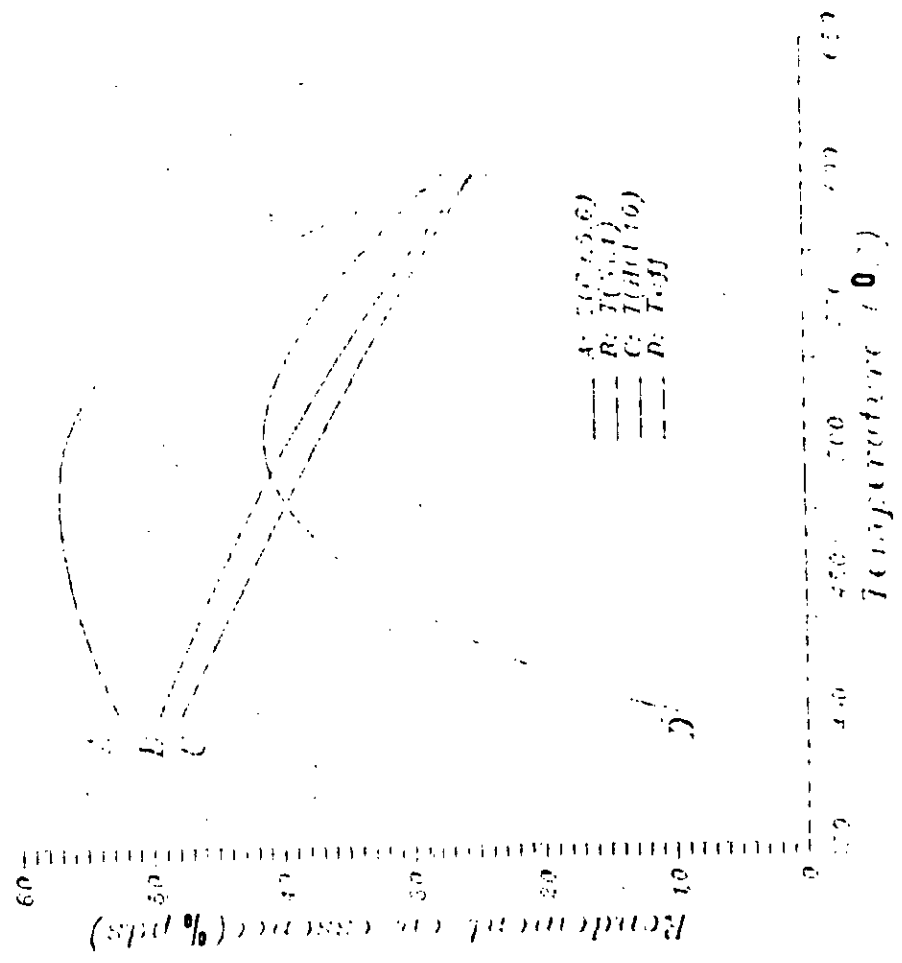
VI.3- Sur le rendement en gaz: (Fig. V-3-)

Une augmentation de température est favorable à la formation du gaz pour tous les catalyseurs.

Le catalyseur activé à l'acide donne un rendement en gaz plus important suivi du catalyseur à base de nickel ensuite le Tuff, en dernier lieu on a le catalyseur à base de Cuivre ce qui a priori est une bonne chose du fait que le rendement en produit liquide sera plus important dans ce dernier cas.

L'activité acide favorise la formation des gaz.

Fig. 1-2 Influence de la température sur le rendement en essence.



VI4- Sur le rendement en Coke: (Tableau IV-7-)

L'empoisonement des fonctions actives par des produits de réaction dont le plus courant est le dépôt de produits lourds riches en carbone appelés Coke.

-Origine du Coke:

On reconnaît généralement trois origines distinctes pour le Coke présent sur le catalyseur:

*Le Coke catalytique qui résulte directement de l'acidité du catalyseur.

*Le Coke relié directement à l'azote, au poids moléculaire et au carbone Conradson de la charge qui peut être d'origine thermique.

*Le Coke de contamination qui est dû aux poisons métalliques déposés irréversiblement sur le catalyseur Ni, Cu notamment, qui proviennent en grande partie de la charge.

-Hydrocarbures précurseurs du Coke:

Tous les auteurs s'accordent à reconnaître que le Coke se forme plus rapidement à partir des molécules insaturées (oléfines, dioléfines et aromatiques) qu'à partir des paraffines ou de naphtés (rappelez-vous que les oléfines et dioléfines sont généralement absentes des charges de craquage catalytique).

Le Coke se produit essentiellement sur les sites acides faisant intervenir les ions carboniums.

Il est probable que les principales réactions responsables de la formation du Coke sur les sites acides sont:

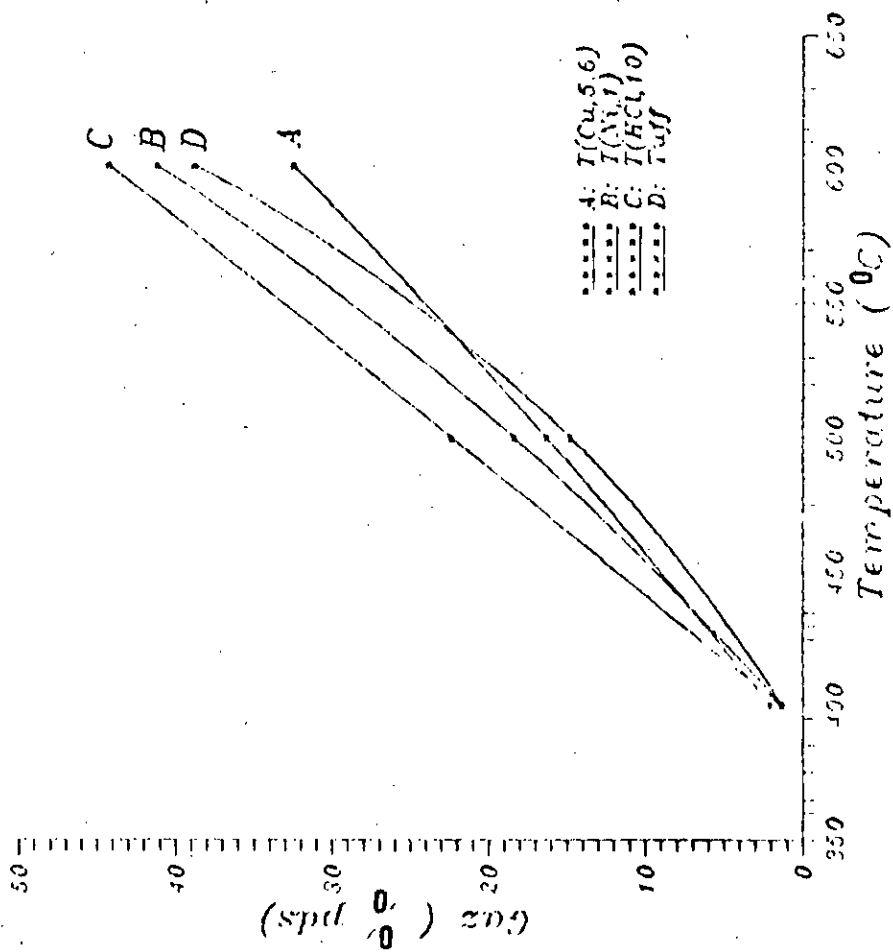
*Condensation des cycles aromatiques.

*Les transferts d'hydrogène qui ont lieu sur les oléfines, les naphtés, les chaînes alkyles, des aromatiques, et conduisent à des composés insaturés fortement réactifs qui pourront se polymériser, cycliser et/ou s'aromatiser.

*Alkylation des oléfines, produits primaires de craquage des paraffines et des naphtés sur les cycles aromatiques avec fermeture et formation de nouveaux cycles.

*La présence de Ni, les réactions de deshydrogénations ont lieu.

Fig 3-3 Influence de la temperature sur le rendement en gaz.



VI-5 RESULTATS DU CRACKING CATALYTIQUE
DU GASOIL LEGER POUR LES DIFFERENTS ATALYSEUR
 (a T=500 °C et VVII-2 temps de craquage=1 heure 15 minutes)

Après distillation ASTM

	Charge	K1 T(Cu, 5.6%)	K2 T(Ni, 1%)	K4 T(HCL, 2%)	K5 T(HF)
Volume de la charge		160	140	170	131
Produits de craquage:					
Vol liquide (cc)		106	95	135	113
Vol gazeux (L)		17	13	14.5	8.5
Caracteristiques du produit liquide:					
densite	0.8354	0.836	0.830	0.826	0.830
n	1.4664	1.4739	1.4712	1.4682	1.4662
Point d'alinine(C)	80	41	58	60	64
Distillation ASTM:					
Temperature du point:					
10% volume	230	77	80	143	200
50% volume	286	237	248	265	282
90% volume	353	326	314	352	364
Essence C5 220 C(%vol)		45	36	30	12
Densite		0.781	0.782	0.778	0.776
Conversion en ess (%vol)		29.8	24.43	23.82	10.77
Bilan en %massique					
liquide	100	66.2	67.4	78.55	85.7
gaz	0	24	21.1	15.32	11.65
Co.	0	0.67	0.17	0.66	0.82
perte	0	9.13	11.33	5.46	1.83
Rendement en ess/produit (%poids)		42.07	33.9	28.25	11.22
Rendement en ess/charge (%poids)		27.85	22.86	22.2	9.61
Conversion(%poids)		51.85	43.96	37.51	21.26

Tableau IV-9-

Fig V5 Distillations ASTM

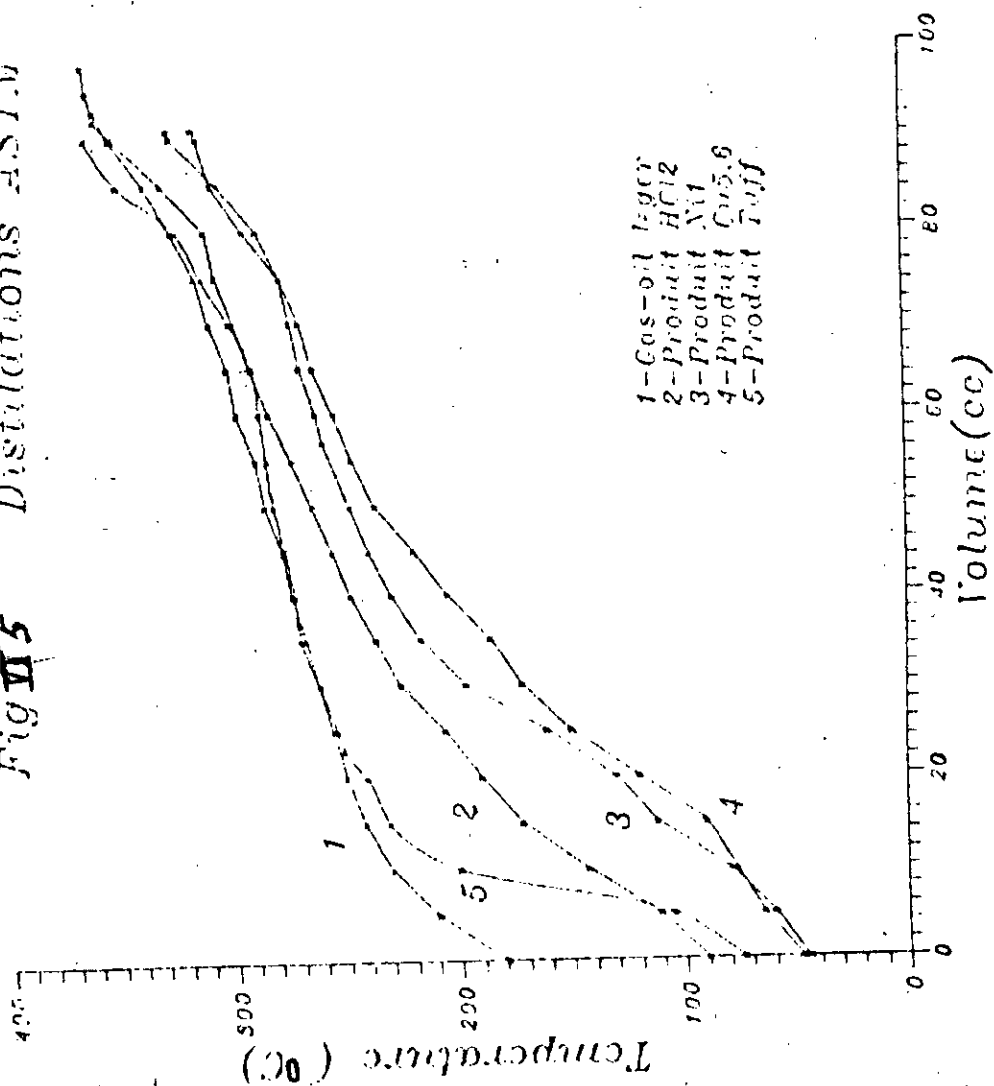
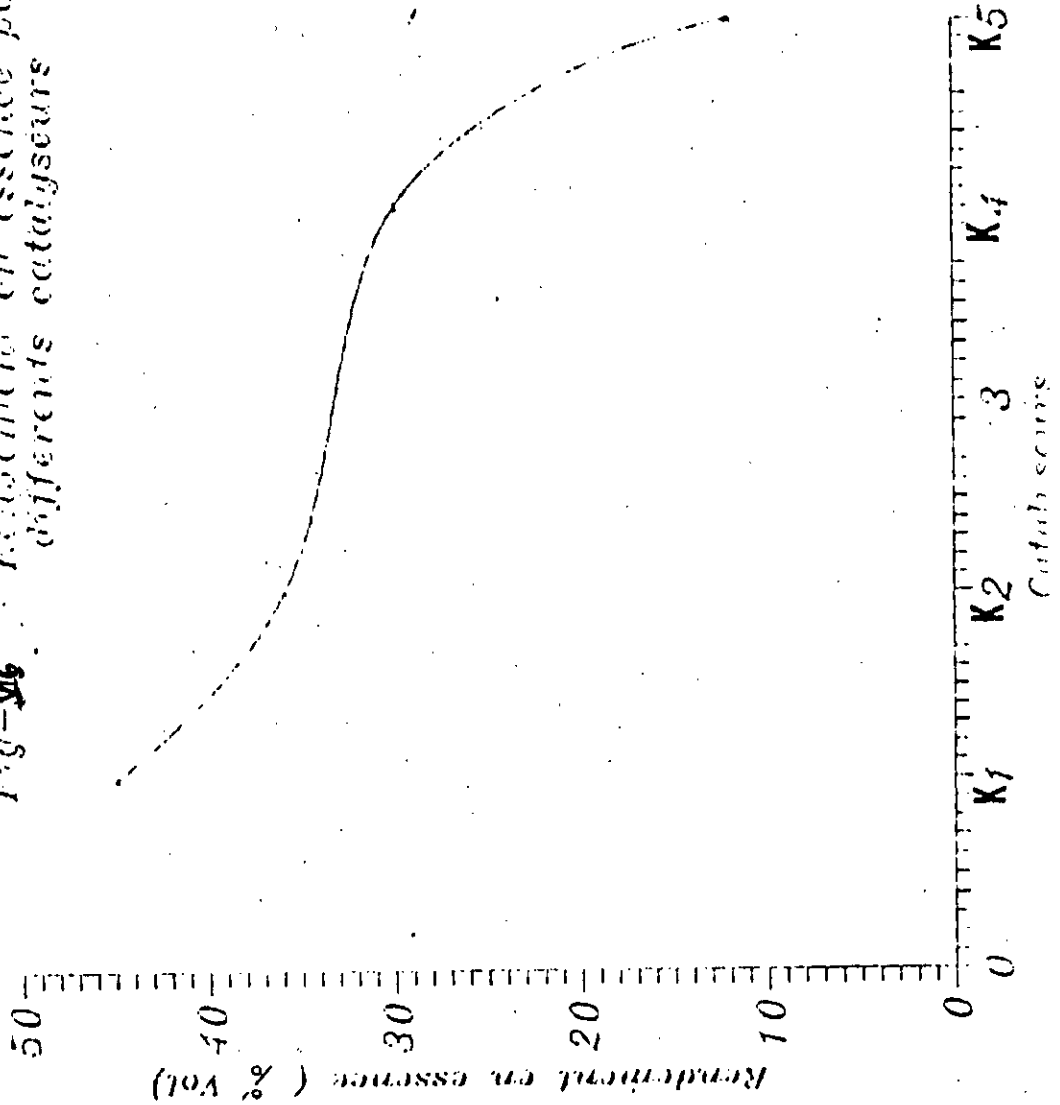


Fig-16 Rendement en essence pour
différents catalyseurs



COMMENTAIRE: (FIG VI-5-)

Ce graphe représente les courbes de distillation ASTM de la charge (gasoil) et des différents produits de craquage.

Le cracking est de plus en plus sévère que la courbe de distillation ASTM du produit (descend) s'éloigne de la courbe ASTM du gasoil, avec un point initial petit.

Dans notre cas, la courbe la plus éloignée de la courbe(1) est la courbe(4) qui est celle du produit de cracking avec catalyseur K1 qui est le catalyseur le plus performant.

Si la courbe se rapproche de celle du gasoil, c'est le cas du Tuff (courbe(5)), le cracking n'est pas performant.

CONCLUSION

La flexibilité du procédé permet en effet d'orienter selon la nature du catalyseur, le choix des conditions opératoires et la conception technologique de l'unité, la production vers la fabrication de produits désirés.

Le travail que nous avons entrepris avait pour but:

-La préparation d'une série de catalyseurs: Tuff imprégné par le Nickel et le Cuivre et aussi Tuff activé à l'acide à différentes concentrations. Avec mesure de leur surfaces spécifiques.

-Selectionner le meilleur catalyseur de cracking qui donne une bonne conversion avec un rendement en essence élevé aux dépens des sous-produits (gaz incondensables, gasoil, résidus lourds et Coke).

Les résultats obtenus montrent que le catalyseur le plus performant est celui à base de Cuivre à $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et VVH-2.

Ces résultats n'ont été obtenus qu'après analyse des produits de cracking catalytique du gas-oil léger par C.P.G. afin de déterminer le rendement en essence et aussi un calcul de bilan massique.

Ces résultats du meilleur catalyseur a été confirmé par le calcul de conversion par deux méthodes:

-Par chromatographie en phase gazeuse.

-Par distillation ASTM qui a nécessité un temps d'une heure et 15 minutes pour récupérer la quantité de produit nécessaire à l'analyse.

L'analyse au GC/MS nous a permis de connaître la nature de la charge, de même que celle des produits de cracking à $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, VVH-2 pour K1, K2 et K3, par identification des constituants les plus probables.

On a pu constater une production d'oléfines dans les trois cas de catalyseurs, et surtout pour le catalyseur à base de Cuivre alors que le catalyseur activé à l'acide favorise l'aromatisation.

Du fait de la complexité des phénomènes qui interviennent dans le cracking catalytique de coupes lourdes on ne peut fixer un mécanisme réactionnel précis, celui-ci comme dans toutes les transformations impliquant des catalyseurs hétérogènes, se déroulent en phase adsorbée ou les sites acides superficiels des aluminosilicates utilisés contribuent à la création et orientent l'évolution des formes intermédiaires de nature ionique des ions carbonium. De plus il ne faut pas écarter la possibilité de mécanisme radicalaire concomitante.

A partir du choix du meilleur catalyseur, il est possible d'optimiser les conditions opératoires de façon à avoir le meilleur rendement en essence et la conversion la plus élevée.

Une voie de continuation possible serait d'affirmer les expériences de dépôt de métaux sur les différents supports ainsi que d'étudier les problèmes cinétiques diffusionnels qui n'ont pas été abordés dans le cadre de ce travail.

Il ne faut pas négliger de plus la régénéralité qui est un facteur important pour qu'un catalyseur puisse être exploité industriellement longtemps (durée de vie élevée).

Partie

Annexe

ANNEXE

EVALUATION DES PROPRIETES DE LA CHARGE ET DES PRODUITS:

Détermination des grandeurs physiques:

1-Densité:

C'est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon a une température T (°C) au poids du meme volume d'eau a la température standart:

$$d = \frac{\text{Poids d'un volume de produit a } 20^{\circ}\text{C}}{\text{Poids du meme volume d'eau a } 4^{\circ}\text{C}}$$

Dans les pays anglosaxan, on emploie "Specific gravity" qui est la densité d'un produit a 60 °F (15.56 °C) par rapport a l'eau a la meme température.

En U.S.A on emploie le °API.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{Sp Gr}} - 131.5$$

La densité se détermine par un densimètre, pour avoir une grande précision, on utilise un picnometre.

2-Le point d'aniline:

C'est la température la plus basse a laquelle des volumes égaux d'aniline et du produit a analyser qui sont complètement miscibles il est en relation avec l'armacite du produit et entre dans les formules de caractéristiques des différentes propriétés.

3-Masse moléculaire:

On peut l'obtenir de plusieurs manieres, la meilleure est celle de ROBERT.

Formule de ROBERT:

C'est une relation entre l'indice de réfraction n et la densité d et le point d'aniline PA.

$$M = 1.70545 * n^2_0 + 792.93 * d^2_4 + 4.553 * PA - 3287$$

4-Détermination des compositions par la méthode basée sur la connaissance des grandeurs physiques:

Cette méthode comme toutes les autres méthodes est basée sur la connaissance de grandeurs accessibles.

Toutes ces méthodes permettent de calculer les pourcentages de carbones aromatiques, naphténiques et paraffiniques.

Méthode ndPA:

Elle nécessite la connaissance de l'indice de réfraction, la densité et le point d'aniline et dans les corrélations sont:

$$\%C_A = 1039.4 * n - 473.4 * d - 0.315 * PA - 1094.3$$

$$\%C_N = -1573.3 * n + 840.15 * d - 461.9 * PA + 1662.2$$

$$\%C_P = 100 - (\%C_A + \%C_N)$$

Principe de la chromatographie en phase gazeuse:

La chromatographie en phase gazeuse exige la présence:

- D'une phase stationnaire (liquide déposé sur un support).
- D'une phase gazeuse mobile (gaz vecteur).
- D'une colonne tubulaire où ces deux phases peuvent se rencontrer.

L'appareillage comprend:

- Une chambre d'injection.
- Une colonne contenant la phase stationnaire.
- Un détecteur à ionisation de flamme.
- Des manomètres.
- Une débitmètre.

Ce chromatographe est relié à trois bouteilles de gaz (azote, hydrogène et air), l'azote étant le gaz vecteur et le tout est relié à un intégrateur.

Méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse:

Les méthodes chromatographiques sont actuellement les plus utilisées pour une analyse immédiate.

Elles ont pour but de séparer les constituants d'un mélange plus ou moins complexe, et l'identification même des constituants.

Selon la nature de la phase mobile liquide ou gazeuse on parle de chromatographie en phase liquide ou gazeuse.

Coefficient de partage:

Défini comme étant:

$$K = \frac{\text{Masse de soluté par unité de volume de phase stationnaire}}{\text{Masse de soluté par unité de volume en phase mobile}}$$

ANNEXE III

EXEMPLE DE CALCUL DE BILAN ET DE CONVERSION PAR CPG:

On prendra comme exemple, l'essai N°9 du Tableau IV-5- qui est le séchage du GAS-OIL legr a T=500 °C, VVH=2, catalyseur=K1.

A/Bilan de matiere:

Les résultats obtenus sont:

$$V(\text{charge}) = 22 \text{ cc. } d = 0.835.$$

$$V(\text{produit}) = 17 \text{ cc. } d = 0.863$$

$$V(\text{gaz}) = 2 \text{ L à } T = 17 \text{ °C, } P = P_{\text{atm}}.$$

Densité moyenne des gaz à T = 17 °C, P = P_{atm} est de 1.5

$$m(\text{Coke}) = 0.8 \text{ g.}$$

*

<u>Entrée (en gramme)</u>	<u>Sortie (en gramme)</u>
18.38	liquide = 14.2
	gaz = 3
	Coke = 0.8
	perte = 0.38

	<u>% massique</u>
liquide	77.26
gaz	16.32
coke	4.35
perte	2.07

B/Calcul de conversion par CPG:

La somme des aires (%Area) correspondant au corps sortant au C12 [%Area = %massique] représente le rendement en essence par rapport au produit, on a:

$$\% \text{Area} = 73.1 \implies \text{Rendement en essence par rapport au produit} = 73.1\%$$

Le rendement en essence par rapport à la charge s'obtient:
Rd en ess/charge = Rd en ess/produit * %massique du liquide.

D'après le bilan dressé précédemment on a:

$$\begin{aligned} \text{Rd en ess/charge} &= \frac{73,1}{77,26} \\ \text{\%massique liquide} &= 77,26 \end{aligned}$$

$$\text{Rd en ess/charge} = 56,5 \text{ (\%massique)}$$

La conversion est:

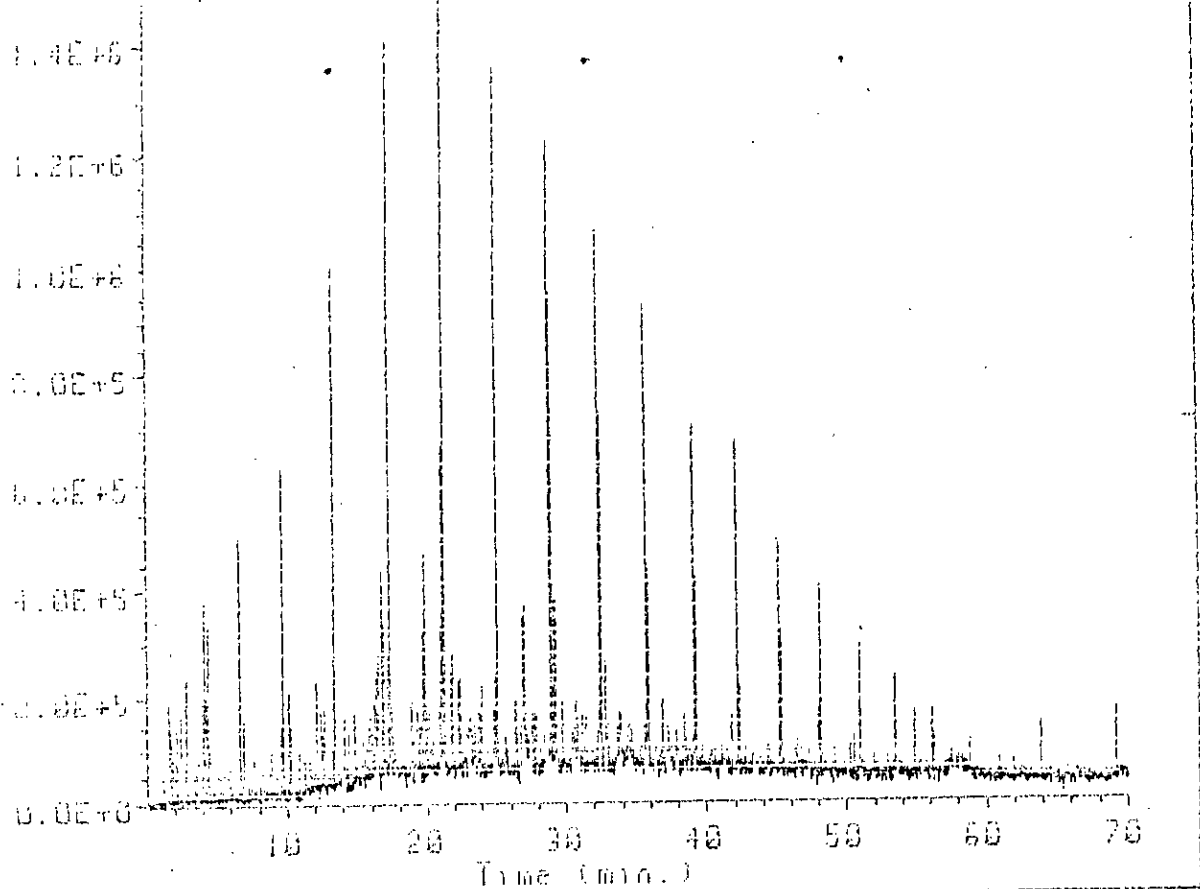
$$\text{Conversion} = \text{Rd en ess/charge} + \% \text{gaz} = 56,5 + 16,32 = 72,8$$

$$\text{Conversion (\% poids)} = 72,8$$

Resultats
GC/MS

TUFF

CHROMATOGRAMME D'UN GAS-OIL LEGER



*** Area Percent ***

Report by Signal

Sample Info : 6.0.CLEBER/IDEM COLEGEI NON CONTAMINE

Peak Info: 0V131/25M./80-250/3DEC/MIN./70.ZMICROL./SPLIT1:100

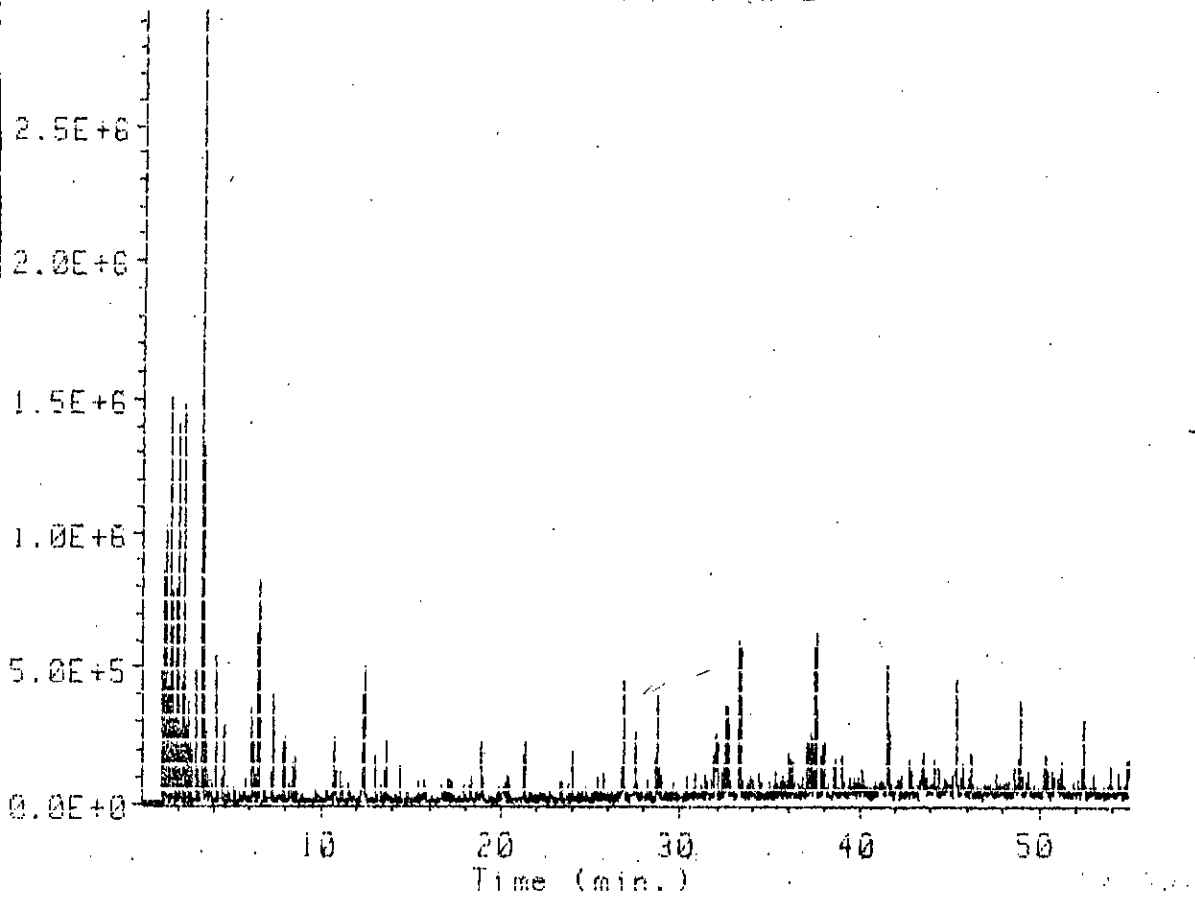
Integration File Name : DATA:COLEGEI.1

Bottle Number : 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
1.595	OV	3046133.1360	164432.73265	0.275	3.64
2.514	OV	4008923.6432	190169.10092	0.624	8.93
3.590	OV	2923358.7445	214623.63471	0.399	4.43
4.081	PV	7241234.0503	360040.44293	1.048	11.64
4.380	OV	5371029.5029	294932.73262	0.785	8.71
6.082	OV	16700406.179	463699.25070	1.430	15.88
6.002	OV	3010822.3353	153848.05870	0.523	5.80
6.731	OV	17085761.030	605474.70907	2.368	26.51
10.286	OV	5303412.0026	182919.92370	0.709	7.88
12.109	OV	10243482.539	217124.24100	1.369	15.20
12.411	PV	7853833.3937	185126.00876	1.032	11.35
12.847	OV	3072912.6139	108262.06875	1.079	11.98
13.191	OV	36633007.856	940982.38464	4.926	54.69
16.250	OV	6505082.0636	184411.00573	0.931	10.34
16.104	OV	8043540.0330	205149.60239	1.075	11.54
16.415	OV	12134070.092	257361.47859	1.622	18.01
16.773	OV	18336711.934	406876.69913	2.518	27.35
18.075	OV	10558972.731	308797.25317	1.677	18.23
17.323	OV	53432413.820	1398349.3690	7.546	89.23
17.439	OV	5638752.1574	170742.64323	1.289	14.36
19.110	PV	20879048.300	434566.48190	2.764	30.69
17.955	OV	11331933.280	322407.94080	1.518	16.52
21.103	OV	11189347.599	322250.43943	1.491	16.55
21.277	OV	67324316.341	1399916.7247	9.006	100.00
21.713	OV	7372386.3130	193103.57292	0.985	10.94
21.340	OV	3700985.8290	232019.19167	1.172	13.01
22.380	OV	7029543.6380	178770.23525	0.966	10.73
23.915	PV	5029009.7147	174980.94905	0.752	8.35
23.137	OV	67950948.544	1337024.7730	7.745	80.00
27.836	OV	16314929.776	279911.90391	2.181	24.21
27.380	OV	52192401.328	1103191.0687	6.976	77.45
27.450	OV	10346001.700	234172159004	2.536	28.71
27.409	OV	48235296.063	1017266.6213	6.447	71.58
27.834	OV	16047123.927	210708.00718	2.091	23.22
28.957	OV	35150929.711	843482.06916	5.239	58.17
29.105	OV	31132896.039	653306.67097	4.161	46.20
29.353	PV	70394229.160	629599.82591	3.502	38.09
29.167	OV	18035078.050	421301.15044	2.410	26.76
29.131	OV	14269165.070	360362.39183	1.920	21.32
29.334	OV	3925989.3504	248749.39979	1.328	14.75
29.543	PV	8494940.5491	268032.37522	1.130	12.55

4.5%

TIC of DATA:GOCRAQ2.D

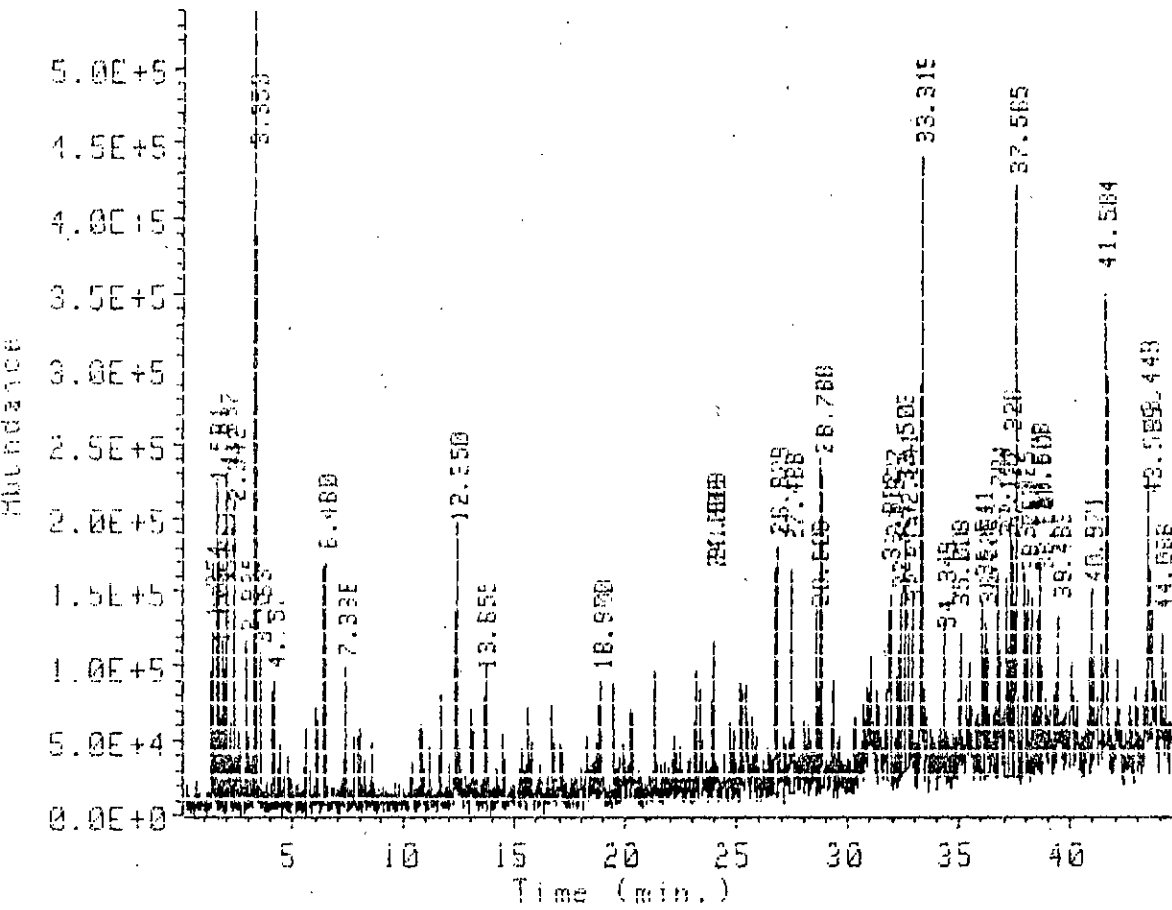


*** Area Percent. ***

Report by Signal

Operator: AHMED ZAID 30 Apr 91 2:03 pm
 Sample Info: GAS-OIL CRAQUE/CAT CU 20/500/00H2
 Conditions: MIN/25m/4E/5min/250/3deg/min/SPLIT-1:100/0.1 microl
 Migration File Name: DATA:PDCRAQ1.2
 Bottle Number: 0

Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
------	------	----------------	--------	--------	---------



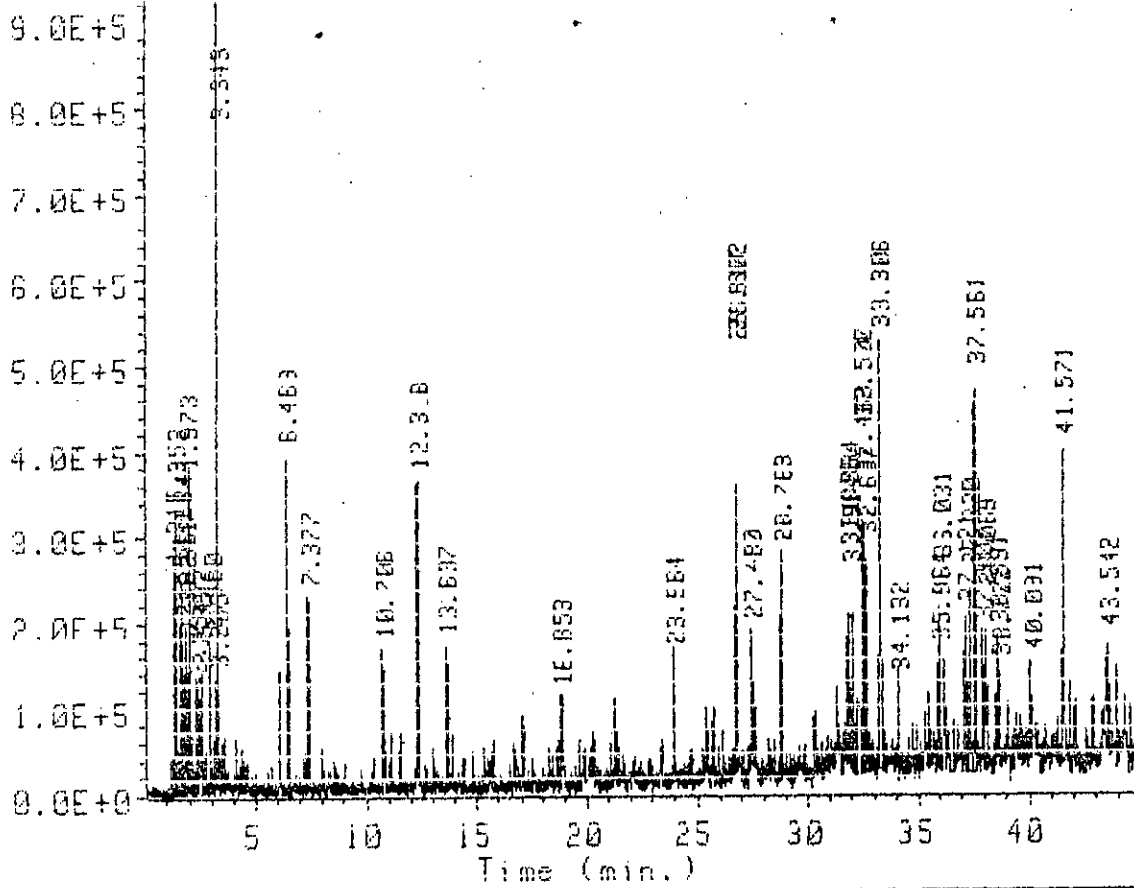
*** Area Percent ***

Report by Signal

Operator: AHMED ZAID 30 Apr 91 10:38 am
 Sample Info : GASOIL CRAQUE/ DAT TUF/NI20/500/VVH2/
 Gas Info: OV101/25m/45-200/3deg/min/SPLIT-1:100/0.1microl
 Integration File Name : DATA:GDCRAG1.D
 Bottle Number : 0

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
----------	------	----------------	--------	--------	---------

TIC of DATA:GOCRAQ3.D



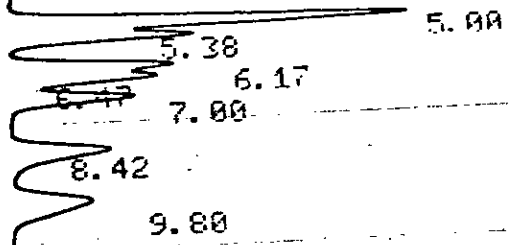
*** Area Percent ***

Report by Signal

Operator: AHMED.ZAID
 Sample Info : GASOIL CRAQUE/CAT HC1 10/500/VUH-2
 Lab Info: OV101 IDEM
 Integration File Name : DATA:GOCRAQ3.D
 Bottle Number : 0

30 Apr 91 3:19 pm

Ret Time	Type	Total Ion Area	Height	Area %	Ratio %
----------	------	----------------	--------	--------	---------



*100%
K₂CO₃
Analyse des échantillon*

26/12/90 14:33:49 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 4 INDEX 4

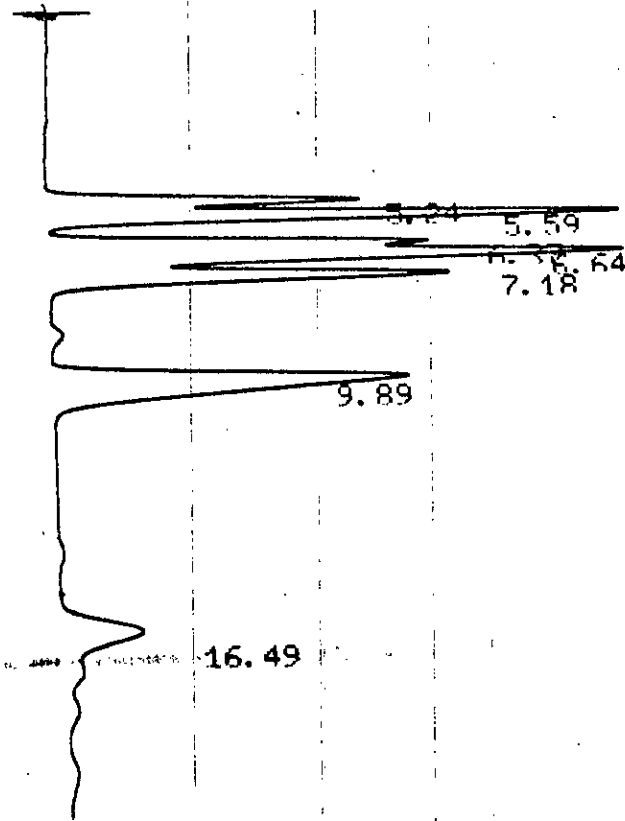
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	29.537	5.	18245	02
2	12.618	5.38	7827	03
3	12.013	6.17	7461	02
4	11.713	6.47	7275	02
5	10.591	7.	6578	03
6	10.836	8.42	6730	01
7	12.692	9.8	7883	01

TOTAL 100. 62100

+

CHANNEL A 3 INJECT 26/12/90 13:54:44

100% Kool + 20% 2-log
 100% GBL 100% i 7-4500
 T=450: VVH=5



26/12/90 13:54:44

CH= "A" PS= 1.

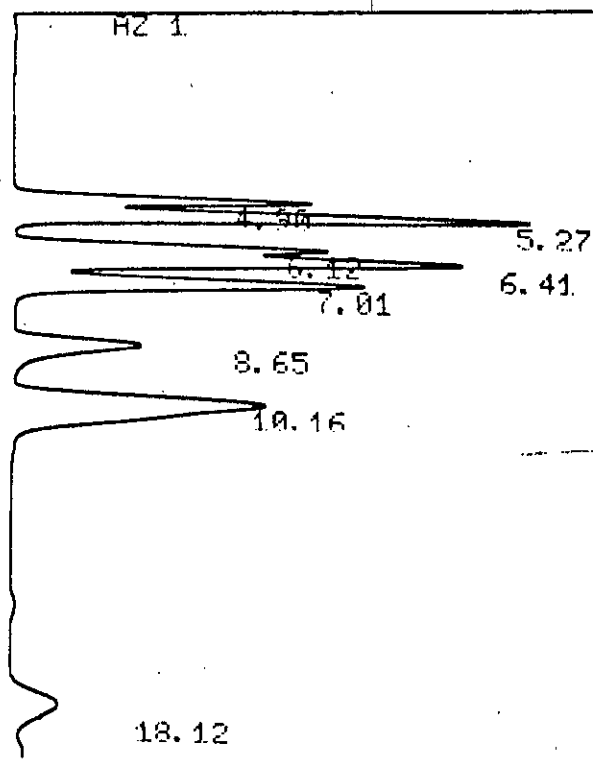
FILE	1.	METHOD	0.	RUN	?	INDEX	?
PE	<#	AREA%	RT	AREA	BC		
1		8.465	5.24	2471	02		
2		17.39	5.59	25619	03		
3		9.484	6.37	13972	02		
4		21.333	6.64	31428	02		
5		15.634	7.18	23032	03		
6		22.77	9.89	33544	01		
7		4.923	16.49	7252	01		
TC	AL	100.		147318			

243,32X

READY
 DATE " 20/12/90
 TIME " 13:30
 RT= 2
 CS= A. 5

*cat by 1 No. 11 d 20g cu
 7th = 10cc 7.13g V6=7
 60L cup 7.2450 W*

CHANNEL A 3 INJECT 20/12/90 13:35:13



20/12/90 13:35:13 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 1 INDEX 1

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	9.021	4.9	11924	02
2	17.304	5.27	22873	02
3	9.229	6.12	12200	02
4	18.398	6.41	24320	02
5	15.096	7.01	19955	03
6	7.238	8.65	9568	01
7	19.855	10.16	26246	01
8	3.858	18.12	5104	03
TOTAL	100.		132186	

17/01/91 06:03:36 CH="R" PS=1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 8 INDEX 8

PEAK# AREA RT AREA BC

PEAK#	AREA	RT	AREA BC
1	11.154	6.22	26486 02
2	16.096	6.64	28223 02
3	7.238	7.61	17187 02
4	17.193	7.93	48827 02
5	6.31	8.61	14985 02
6	8.31	8.62	19732 03
7	10.038	10.37	23836 02
8	23.664	12.01	56186 03

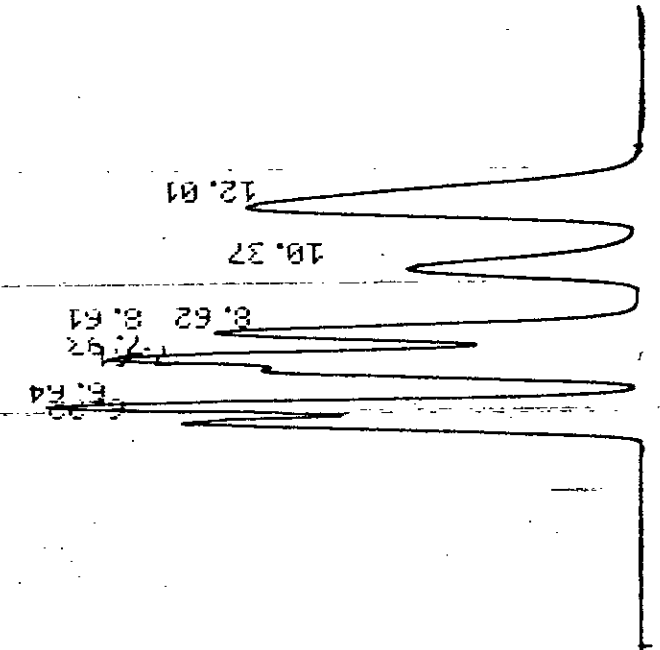
TOTAL: 100.000

0.27260

+

Handwritten: Kool's... Gold... VHT-5

Handwritten: Gold...



(14) Koolie isactif

17.24	41.00	40.11	39.22	38.33	37.44	36.55	35.66	34.77	33.88	32.99	32.10	31.21	30.32	29.43	28.54	27.65	26.76	25.87	24.98	24.09	23.20	22.31	21.42	20.53	19.64	18.75	17.86	16.97	16.08	15.19	14.30	13.41	12.52	11.63	10.74	9.85	8.96	8.07	7.18	6.29	5.40	4.51	3.62	2.73	1.84	0.95	0.06	0.17	0.28	0.39	0.50	0.61	0.72	0.83	0.94	1.05	1.16	1.27	1.38	1.49	1.60	1.71	1.82	1.93	2.04	2.15	2.26	2.37	2.48	2.59	2.70	2.81	2.92	3.03	3.14	3.25	3.36	3.47	3.58	3.69	3.80	3.91	4.02	4.13	4.24	4.35	4.46	4.57	4.68	4.79	4.90	5.01	5.12	5.23	5.34	5.45	5.56	5.67	5.78	5.89	6.00	6.11	6.22	6.33	6.44	6.55	6.66	6.77	6.88	6.99	7.10	7.21	7.32	7.43	7.54	7.65	7.76	7.87	7.98	8.09	8.20	8.31	8.42	8.53	8.64	8.75	8.86	8.97	9.08	9.19	9.30	9.41	9.52	9.63	9.74	9.85	9.96	10.07	10.18	10.29	10.40	10.51	10.62	10.73	10.84	10.95	11.06	11.17	11.28	11.39	11.50	11.61	11.72	11.83	11.94	12.05	12.16	12.27	12.38	12.49	12.60	12.71	12.82	12.93	13.04	13.15	13.26	13.37	13.48	13.59	13.70	13.81	13.92	14.03	14.14	14.25	14.36	14.47	14.58	14.69	14.80	14.91	15.02	15.13	15.24	15.35	15.46	15.57	15.68	15.79	15.90	16.01	16.12	16.23	16.34	16.45	16.56	16.67	16.78	16.89	17.00	17.11	17.22	17.33	17.44	17.55	17.66	17.77	17.88	17.99	18.10	18.21	18.32	18.43	18.54	18.65	18.76	18.87	18.98	19.09	19.20	19.31	19.42	19.53	19.64	19.75	19.86	19.97	20.08	20.19	20.30	20.41	20.52	20.63	20.74	20.85	20.96	21.07	21.18	21.29	21.40	21.51	21.62	21.73	21.84	21.95	22.06	22.17	22.28	22.39	22.50	22.61	22.72	22.83	22.94	23.05	23.16	23.27	23.38	23.49	23.60	23.71	23.82	23.93	24.04	24.15	24.26	24.37	24.48	24.59	24.70	24.81	24.92	25.03	25.14	25.25	25.36	25.47	25.58	25.69	25.80	25.91	26.02	26.13	26.24	26.35	26.46	26.57	26.68	26.79	26.90	27.01	27.12	27.23	27.34	27.45	27.56	27.67	27.78	27.89	28.00	28.11	28.22	28.33	28.44	28.55	28.66	28.77	28.88	28.99	29.10	29.21	29.32	29.43	29.54	29.65	29.76	29.87	29.98	30.09	30.20	30.31	30.42	30.53	30.64	30.75	30.86	30.97	31.08	31.19	31.30	31.41	31.52	31.63	31.74	31.85	31.96	32.07	32.18	32.29	32.40	32.51	32.62	32.73	32.84	32.95	33.06	33.17	33.28	33.39	33.50	33.61	33.72	33.83	33.94	34.05	34.16	34.27	34.38	34.49	34.60	34.71	34.82	34.93	35.04	35.15	35.26	35.37	35.48	35.59	35.70	35.81	35.92	36.03	36.14	36.25	36.36	36.47	36.58	36.69	36.80	36.91	37.02	37.13	37.24	37.35	37.46	37.57	37.68	37.79	37.90	38.01	38.12	38.23	38.34	38.45	38.56	38.67	38.78	38.89	39.00	39.11	39.22	39.33	39.44	39.55	39.66	39.77	39.88	39.99	40.10	40.21	40.32	40.43	40.54	40.65	40.76	40.87	40.98	41.09	41.20	41.31	41.42	41.53	41.64	41.75	41.86	41.97	42.08	42.19	42.30	42.41	42.52	42.63	42.74	42.85	42.96	43.07	43.18	43.29	43.40	43.51	43.62	43.73	43.84	43.95	44.06	44.17	44.28	44.39	44.50	44.61	44.72	44.83	44.94	45.05	45.16	45.27	45.38	45.49	45.60	45.71	45.82	45.93	46.04	46.15	46.26	46.37	46.48	46.59	46.70	46.81	46.92	47.03	47.14	47.25	47.36	47.47	47.58	47.69	47.80	47.91	48.02	48.13	48.24	48.35	48.46	48.57	48.68	48.79	48.90	49.01	49.12	49.23	49.34	49.45	49.56	49.67	49.78	49.89	50.00
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

(14)

INJECT 27/02/91 09:24:12

976 986 989 992 995 1003 999

READY
TE = 27/02/91
HE = 08:30
= 0.5
= 8

Koolie - 22/02/91
gfk - 10/02/91

250.5/254

1.88

1.25

43.85 42.66
 43.85
 44.74
 45.93
 46.66

07/02/91 09:24:12

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RIIN 1 INDEX 1

PEAK#	AREA%	RT	ARFA	BC
1	43.688	1.26	912992	02
2	7.233	1.88	151152	02
3	1.353	2.71	28281	02
4	1.192	2.75	24913	02
5	1.047	2.52	21883	02
6	0.668	2.53	13961	02
7	4.833	2.7	101004	02
8	1.437	3.21	30022	02
9	1.54	3.54	32188	02
10	0.647	3.61	13522	02
11	2.666	3.66	55716	02
12	0.78	4.17	16301	02
13	0.224	4.25	4678	02
14	0.335	4.29	7000	02
15	0.964	4.49	20148	02
16	0.067	4.54	1402	02
17	0.987	4.55	20633	02
18	2.136	4.88	44629	02
19	0.105	5.21	2188	02
20	3.216	5.68	67203	02
21	0.651	5.88	13599	02
22	1.485	6.16	31041	02
23	0.929	6.81	19410	02
24	0.456	6.85	9539	02
25	0.173	6.99	3615	02
26	0.224	7.05	4678	02
27	0.238	7.11	4976	02
28	0.278	7.19	5816	02
29	0.776	7.34	16218	02
30	0.347	7.53	7253	02
31	0.095	7.73	1975	02
32	0.442	7.91	9231	02
33	0.492	8.13	10281	02
34	0.588	8.45	12297	02
35	2.085	8.8	43578	02
36	0.994	9.32	20769	02
37	0.06	9.62	1244	02
38	0.44	9.79	9189	02
39	0.168	10.05	3515	02
40	0.075	10.1	1563	02
41	0.099	10.24	2074	02
42	0.812	10.48	16959	02
43	0.097	10.74	2020	02
44	0.096	10.8	2009	02
45	0.087	10.87	1808	02
46	0.233	11.07	4875	02
47	0.638	11.23	13325	02
48	0.076	11.46	1590	02
49	0.184	11.53	3847	02
50	0.245	11.78	71	02
51	0.323	11.93	634	02
52	0.109	12.13	2070	02
53	0.184	12.32	3844	02
54	0.369	12.55	7719	02
55	0.784	12.9	16377	02

(14)

53	0.189	12.13	2270	02
54	0.184	12.32	3844	02
55	0.369	12.55	7719	02
56	0.784	12.9	16377	02
57	0.897	13.16	2027	02
58	0.12	13.24	2511	02
59	0.287	13.46	4334	02
60	0.873	13.68	1535	02
61	0.883	13.72	1735	02
62	0.162	13.95	3379	02
63	0.286	14.24	4309	02
64	0.2	14.79	4178	02
65	0.162	14.8	3382	02
66	0.846	14.85	957	02
67	0.861	14.9	1274	02
68	0.214	15.1	4480	02
69	0.232	15.41	4856	02
70	0.116	15.73	2431	02
71	0.163	15.96	3399	02
72	0.873	16.13	1521	02
73	0.141	16.32	2953	02
74	0.851	16.59	1076	02
75	0.72	17.15	15037	02
76	0.72	17.59	6686	02
77	0.879	17.83	1652	02
78	0.818	17.96	300	02
79	0.857	17.99	1185	02
80	0.893	18.31	1942	02
81	0.877	18.51	1608	02
82	0.121	18.74	2533	02
83	0.881	19.	1688	02
84	0.831	19.09	639	02
85	0.812	19.18	261	02
86	0.843	19.34	909	02
87	0.869	19.6	1443	02
88	0.854	19.69	1132	02
89	0.898	19.9	2058	02
90	0.855	20.05	1154	02
91	0.191	20.31	3997	02
92	0.106	20.88	2212	02
93	0.119	21.11	2478	02
94	0.125	21.39	2613	02
95	0.874	21.81	1538	02
96	0.851	21.94	1061	02
97	0.443	22.4	9248	02
98	0.853	22.61	1116	02
99	0.678	22.81	14176	02
100	0.888	23.59	1846	02
101	0.166	23.9	3476	02
102	0.122	24.53	2560	02
103	0.849	25.01	1022	02
104	0.879	25.36	1660	02
105	0.851	26.08	1059	02
106	0.884	26.71	1751	02
107	0.147	27.51	3064	02
108	0.329	27.8	6884	03
109	0.888	28.78	158	01
110	0.15	29.42	3145	01
111	0.893	30.05	1949	02
112	0.815	30.47	321	03
113	0.884	32.07	84	02
114	0.841	74	866	02
115	0.852	9	1082	02
116	0.214	7	4477	03
117	0.82	8	427	02
118	0.899	33.33	2064	02
119	0.226	34.61	4729	02
119	0.249	34.82	5205	02

(3)

BIBLIOGRAPHIE

- 1-G. LEFEBVRE, L. SAJUS et PH. TEYSSIE
"Recherches et témoignages, catalyse par complexes de coordination"
I.F.P Ed Technip 72
- 2-J.E GERMAIN
"Elaboration et mise en oeuvre des catalyseurs"
Fascicule II (1979)
- 3-S. MESSAKDJI
"Elaboration d'un catalyseur de cracking à base de bentonite supporté par le Ni et Cu" dirigé par S.E. CHITOUR projet de fin d'étude
E.N.P ALGER 90
- 4-LE PAGE J.F et COLL
"Catalyse de contact" collection recherches et témoignages
Ed Technip PARIS 78
- 5-B. DENINE *et B. ARIFI*
"Elaboration d'un catalyseur de cracking à base de bentonite activé par acide" dirigé par S.E. CHITOUR projet de fin d'étude
E.N.P ALGER Juin 87
- 6-C. MARCILLY
"Préparation des catalyseurs" 1^{re} partie
Revue de l'I.F.P vol 39 N°2 Mars Avril (84)
- 7-C. MARCILLY
"Préparation des catalyseurs" 2^{de} partie
Revue de l'I.F.P vol 39 N°3 Juin (84)
- 8-D. DECROQ et R. BULLE
"Le craquage catalytique des coupes lourdes"
publication de l'I.F.P 1978
- 9-M. BETTAHAR
Communication orale lors de la 2^{ème} journée ALG de la catalyse
ARZEW 21-22 Avril 1991
- 10- VAN HARDVELD et HARTOF F.
Surface sci 15. 189 (69)
- 11-WOLKENSTEIN
"Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs"
MASSON Ed PARIS 61
- 12-EDLMEN and FAVEJEC
"On the crystal structure of montmorillonite and hollisite"
Kris 1930
- 13-U. HOFFMAN - MEND ELL - D. WILM
"Crystal structure and quellues on montmorillonite and hollisite"
Z. Krist 1930
- 14- Informations internes ENOF BELFORT EL HARRACH ALGER

- 15-M.BENDJEMAA Thèse de magister sur
 "L'étude des bentonites Algériens, application à la décoloration
 des huiles" Année 81
- 16-Résultats de l'U.R.E.G unité de recherches et études géologiques de
 BOURMERDESS ALGERIE
- 17-M.DAOUDI et B.HOUARI
 "Cracking catalytique du gasoil léger sur des catalyseurs à base
 de métaux déposés sur le Tuff" dirigés par S.E CHITOUR Projet de fin
 d'étude Juin 91
- 18-B.CLAUDEL
 "La catalyse au laboratoire et dans l'industrie"
 Edition Technip 78
- 19-M.MANA élève magister
 "Cracking catalytique d'une coupe pétrolière à base d'argile
 activée par acide" E.N.P Juin 91
- 20-PIERRE WUITHIER
 "Le pétrole raffinage et génie-chimique"
 Edition 72 Tome I
- 21-S.E CHITOUR
 "Raffinage et pétrole" Tome I
 "Correlations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières" Tome II
 E.N.P ALGER 1982
- 22-IAN M. CAMPBELL
 "Catalysis at surfaces"
 Publication 1989
- 23-FREUDE E. et C. MARCILLY
 Revue de l'I.F.P (1972) Sur "La préparation des catalyseurs"
 vol 2, 274-276
- 24-M.SASSI
 Communication orale présentée lors de la 2ème journée de la
 catalyse à ARZEW ORAN 21-22 Avril 1991
 "Transformation du méthanol en hydrocarbures légers sur
 catalyseur zeolithes"
- 25-K.V.TOPCHIEVA et G.m.PANTCHENKOV
 5th World petroleum congress
 NEW YORK 1959 section 3 paper 10
- 26-G.CHARLOT
 "L'analyse qualitative et réactions en solution"
 p 162-188 Tome I
 "Analyse qualitative rapide des cations et anions"
 Méthodes d'analyse des métaux Tome II
- 27-G.CHARLOT Chimie analytique quantitative
 Tome I -Méthodes chimiques et physico-chimiques
 Tome II -Méthodes sélectionnées d'analyses chimiques
 d'éléments.

28-X. NORMAND

"Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole" tome I

Publication de l'I.F.P Edition Technip 76

29-MICHEL M.; BRUNELL J.P

"Préparation des catalyseurs métalliques"

Théorie des métaux et catalysis CNRS LYON VILLEURBAINE

22-26 Sept 75 Fascicule I,III,-1133

30-MONTARNAL R. Rapports internes

I.F.P N°21073 et 21074

31-LE PAGE J.F et COLL J.P et REYMOND et M. FERMENTI

"Catalyse"

32-LONG J. Revue int, haut temps et refract 2, 47 et 163

Année 76

33-FERMENTI M. j. colloid and interf science 39, 70

Année 72

34-JERMY J. VENTER CHEN; M. ALBERT VANNILE

Journal of catalysis 117, 170-187 (1989)

35-M. MANA; A. MEFTI; S.E. CHITOUR

1^{er} Congrè Franco-Maghrebin sur la catalyse

TUNIS Mai 90

36-M. BOURAHIA

Communication orale lors de la 2^e journée sur la catalyse

ARZEW 21-22 Avril 1991

"Taille des particules et réactivité en catalyse sur métaux supportés"

37-H. CHARCOSSET (CNRS) inst, recherches sur la catalyse

"Etat actuel des recherches sur les catalyseurs bimétalliques à base de Pt sur support alumine comparables à ceux utilisés dans l'industrie pétrolière"

Revue I.F.P MARS Avril 1979

38-C.V. CACERS J.L.G FIERRO et A. LOPEZ AGUDO

"Préparation and characterisation of equilibrium adsorption prepared Molybdene-alumine catalysts"

Journal of catalysis 95, 501-511 (1985)

39-D. MICHAEL; MITCHELL and ALBERT VANNICE

"Adsorption and catalytic behavior of palladium dispersed on rare earth oxides" American Chem society ind eng chem fundam

Vol 23 N°1 (1984)

40-P.N TIWARI and ALKHAZOV

"An effect of aluminum oxide on the properties of Cu-Mo catalyst in the oxidative deshydrogenation of butane 1 to butadiene"

Journal of catalysis 12, 28 (1989)

41-B. DELMON, P. GRANE, P. JACOBS and G. PONCELLET

"Préparation of catalysts II" proceeding of the second international symposium LOUVAIN LA NEUVE

Sept 2-7 1978

42-P.K. DEBOCK, A.R. IKENENDE et J.W. GEUS

"The mechanism and kinetics of methane formation by decomposition of methanol on Ni/TiO₂ catalyst"

Journal of catalysis 117, 467-484 (1989)

43-TIDJANI OUCHAIB Thèse d'état présentée en 1989 à l'université CLAUDE BERNARD LYON sur la préparation des catalyseurs.

44-J. MHERMAN

3^e Colloque Franco-Sovietique sur la catalyse communications présentés à l'inst de rech sur la catalyse

VILLEURBAINE LYON 20-23 Sept 76

45-S.E. CHITOUR et B. DENINE

Communication orale présentée lors du 2^e journée de la catalyse

"Fabrication des catalyseurs de cracking à base de métaux déposés sur différents supports"

ENIP ARZEW 21-22 1991

46-M.C. MERABIUCHILI

"Les argiles bentonites"

IZDAT 1967

47-BORIS IMELIK et JACQUE C. VEDRINE

"Les techniques physiques d'études des catalyseurs" Chap 18 p599-601 Ed. inst de rech sur la catalyse

CNRS 1988

48-ADVANCES IN CATALYSIS VOL 36 (1989)

"Metal support interaction"

49-B. CLAUDEL

Recueil de travaux des sessions de perfectionnement de l'institut national des sciences appliqués (LYON)

50-Rapports scientifiques de l'institut de recherche sur la catalyse VILLEURBAINE LYON les 5 dernières séries 85, 86, 87, 88 et 1989

51-JEAN MASSADIER Thèse d'état présentée à la faculté des sciences de l'université de LYON 1968

"Contribution à l'étude de l'hydrogénation de l'éthylène sur les silices et les silices aluminées.